

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

MEMOIRE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

MAGISTER en CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

***ETUDE DE L'ELIMINATION DE L'ETHYLE VIOLET PAR
ADSORPTION SUR LA KAOLINITE ET LE CHARBON ACTIF ET PAR
DES METHODES PHOTOCHEMIQUES EN MILIEU AQUEUX***

Par

ALA ABDESSEMED

Devant le jury :

Président	: M. T. SEHILI,	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	: M. K. DJEBBAR,	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: M.A. BOUCHOUL,	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: Mlle. C. BOUKHALFA,	M. C	Université Mentouri Constantine

Soutenance : 16 – 06 - 2009

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.

A mes aimables sœurs Sanna, Safa et Souhaila

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la direction du Professeur K. DJEBBAR.

Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur K. DJEBBAR. Je peux, maintenant, lui dire quelle a été ma joie de préparer ce mémoire sous sa direction. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance respectueuse à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE), d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire. Qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à Monsieur A. BOUCHOUL, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Mlle. C. BOUKHALFA maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail et particulièrement à Nour et la petite Sarah.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
 CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	
I-1- INTRODUCTION.....	4
I-2- LES COLORANTS TEXTILES	4
I-2-1- Généralités	4
I-2-2- Classification des colorants textiles	6
I-2-2-1- Classification chimique	6
I-2-2-2- Classification tinctoriale	8
I-2- 3- Colorants triphenylmethanes	11
I-2-3-1- Propriétés physico-chimiques	11
I-2-3-2- Toxicité	12
I-2-4-Nécessité de traiter les effluents textiles.....	13
I-2-4-1- Pour quoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?.....	13
I-2-5- Actions curatives: traitements des colorants.....	15
I-2-5-1- Procédés d'oxydation avancée.....	17
I-2-5-2- Adsorption sur différents supports	17
I-3- L'ADSORPTION.....	18
I-3-1- Définition générale de l'adsorption	18
I-3-2- Capacité d'adsorption	18
I-3-3- Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption	19
I-3-4- Paramètres influençant l'adsorption	22
I-4-CINETIQUE D'ADSORPTION.....	22
I-5- DIFFERENTS TYPES D'ADSORBANTS.....	24
I-5-1- Principaux adsorbants.....	25
I-5-1-1- Charbon actifs.....	25
I-5-1-2- Les matériaux argileux	28
I-5-1-3- Classification des argiles.....	29
I-5-1-4- La kaolinite.....	30

I-6- PRINCIPES DE LA PHOTOCHEMIE.....	30
I-6-1- Spectre lumineux	30
I-6-2-Réaction photochimique.....	31
I-6-3- Lumière et énergie d'excitation	32
I-6-3-1- Absorption de la lumière.....	32
I.6-3-2- Spectre d'absorption.....	33
I-7- LES PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES (POAs).....	34
I-7-1- Les radicaux hydroxyles.....	35
I-7-2- Mécanismes de dégradation.....	36
I-7-3- Procédé photochimique homogène UV.....	36
I-8- CONCLUSION.....	38

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1- INTRODUCTION.....	39
II-2- CHOIX DU COLORANT	39
II-3- PRODUITS UTILISES.....	41
II-3-1- Réactifs, additifs et solvants	41
II-4- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.....	41
II-4-1- Dispositif d'adsorption	41
II-4-2- Dispositif d'irradiation	42
II-5- CARACTERISATION DES SUPPORTS.....	45
II-5-1- La kaolinite (argile).....	45
II-5-2- Le charbon actif en poudre	47
II-5-3- Caractère acido-basique des supports.....	47
II-6- METHODOLOGIE EXPERIMENTALE.....	48
II-6-1- Préparation des solutions.....	48
II-6-2- Processus d'adsorption.....	48
II-6-3- Processus de photochimie.....	48
II-7-MODE D'ANALYSE.....	49
II -7-1- pH métrie	49
II-7-2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	49
II-7-3- Etalonnage	49

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III-1- INTRODUCTION	51
III-2- ETUDE SPECTRALE DU COLORANT (ETHYLE VIOLET)	51
III-3-ETUDE DU TEMPS DE CONTACT	54
III-4- DESORPTION	55
III-5- INFLUENCE DE PARAMETRES SUR L'ADSORPTION	56
III-5-1- Influence de la concentration initiale	56
III-5-2- Influence du rapport S/L (dose d'adsorbant)	58
III-5-3-Influence du pH.....	60
III-5-4-Influence de la vitesse d'agitation.....	62
III-5-5-Influence des sels.....	63
III-6-ETUDE DE LA CINETIQUE DE RETENTION	74
III-7-ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTION	83
III-8-CONCLUSION	93
IV-1- INTRODUCTION	94
IV-2- CARACTERISTIQUES SPECTRALES DU COLORANT ET DU PEROXYDE D'HYDROGENE (H₂O₂)	94
IV-2-1- Retour sur le spectre UV/visible de l'éthyle violet.....	94
IV-2-2- Spectre UV/visible de H ₂ O ₂	94
IV-3- PHOTOLYSE DIRECTE DE L'ETHYLE VIOLET A 254, 310 ET 365 nm	95
IV-3-1- Influence de la concentration initiale sur la photolyse directe....	97
IV-3-2- Influence du flux lumineux (254 nm et 310 nm) sur la photolyse directe.....	98
IV-4- PHOTO OXYDATION DU COLORANT PAR LE PROCEDE H₂O₂/UV	100
IV-4-1- Etude thermique du mélange H ₂ O ₂ + Ethyle violet.....	100
IV-4-2- Etude photochimique du mélange H ₂ O ₂ + Ethyle violet.....	102
IV-4-2-1- Influence du la concentration initiale en H ₂ O ₂ sur la photo oxydation de l'éthyle violet.....	103
IV-4-2-2- Etude de la cinétique du processus de décoloration par H ₂ O ₂ /UV.....	105

IV-4-2-3- Influence du flux lumineux sur la photo oxydation....	107
IV-4-2-4- Influence des alcools.....	108
IV-5-CONCLUSION.....	109
CONCLUSION GENERALE.....	110
REFERENCES.....	113

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliards de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliards de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau, Blieffert, (2001) et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle, responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau par les procédés existant modernisation des systèmes d'exploitation,.....etc. À l'heure actuelle, on estime malheureusement que seule 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. C'est pourquoi, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc d'une grande importance et repose sur les trois aspects suivants :

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

Malgré tout, il reste encore beaucoup à faire notamment en ce qui concerne les effluents des industries textiles. Ces rejets font partie des eaux usées qui ne sont pas traitées comme il se doit et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et une biotoxicité accrue à l'égard des bactéries, Arslan, (2001) ; Walker et Weatherley, (2001). La pollution par les déchets organiques toxiques est plus insidieuse qu'une pollution directe (odeur, couleur, trouble) puisqu'elle est moins visible. La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est écourtée leur descendance pourrait être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteints par un cancer augmentera....etc. La faune aquatique n'est pas la seule à être touchée. L'homme est également touché car il consomme en grande quantité ces mêmes polluants toxiques

sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants des végétaux des fruits et des légumes....etc.

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie tout en incluant les traitements physico-chimiques et biologiques. Citons à titre d'exemples quelques systèmes de traitements classiques utilisés dans l'élimination des colorants :

- les procédés chimiques d'oxydation en phase liquide qui sont largement utilisés dans les eaux résiduaires industrielles, Bazer Bachi, (1980) et Kuo W.G., (1992).
- les procédés chimiques d'épuration biologiques à boue activée également très utilisés dans les eaux résiduaires industrielles du textile.
- les procédés de séparation non dégradables et qui regroupent les techniques membranaires, les techniques d'adsorption sur supports, Sepecchair A.T. *et al* (1988) et enfin celles de la coagulation –floculation, Lisheng Z. et Dobias B., (1992).

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés dans l'oxydation des composés organiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules, les plus récalcitrantes, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs). Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyyles HO· qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Les POAs incluent des procédés d'oxydation en phase homogène (Fe²⁺/H₂O₂ (réactif de Fenton), O₃/OH·, O₃/H₂O₂,) des procédés photochimiques (UV seul, H₂O₂/UV, Fe³⁺/UV, photo-Fenton, TiO₂/UV, O₃/UV,....), des procédés électrochimiques directs et indirects, des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, ...), M.C., Edelahi, (2004).

L'objet de cette étude est de comparer l'efficacité dans les processus d'élimination d'un colorant cationique : l'éthyle violet, par voie non destructive (adsorption sur du charbon actif en poudre et sur une argile locale "kaolinite") et par voie destructive photochimique (photolyse UV à 254, 310, 365 nm et H₂O₂/UV). L'influence de divers paramètres sur ces

deux modes d'élimination du colorant, sera envisagée. Il s'agit des effets de concentration, de pH, de la vitesse de l'agitation, de sels et de la masse des supports.

Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique sur :

- les colorants textiles; généralité, classification, colorants triphénylméthanes, nécessité de traiter les effluents textiles, actions curatives: traitements des colorants.
- les aspects théoriques essentiels de l'adsorption et de ses modalités dans le domaine du traitement des eaux.
- les propriétés texturales et superficielles du charbon actif et de l'argile utilisé (kaolinite).
- les données bibliographiques concernant la photochimie et les procédés d'oxydation avancés.

Un second chapitre où sont reportés les moyens d'analyses et toutes les méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de cette recherche.

Dans le dernier chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et leur discussion.

A l'issue des ces travaux une conclusion générale ainsi que quelques perspectives sont présentées.

I.1- Introduction

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C., mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique), l'industrie des colorants synthétiques était née.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection, Zollinger, (1987) et Cooper, (1995). Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

I.2- Les colorants textiles

I.2.1- Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation, Pagga et Brown, (1986).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore, Witt, (1876), la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I-1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores (en grec **χρῶμα** "je porte la couleur") sont les groupes responsables de la coloration des molécules. On a pu identifier les différents types de chromophores. Ils peuvent être :

- Un chromophore qualifié de radical, c'est - à - dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée (un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit par exemple).
- Un chromophore bi- radical, il s'agit de deux atomes non saturés, par exemple le groupe azoïque découvert par Witt, -N=N- où chaque atome d'azote n'a que sept électrons autour de lui.
- Un chromophore ionique, par exemple dans le triphényl méthyle: $(C_6H_5)_3^+$ dans lequel le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé.
- Un chromophore bi- polaire, où un atome est plus électronégatif que l'autre comme le groupe carbonyle C = O du fait que la double liaison est plus attirée par l'oxygène.

La théorie qui unit la constitution chimique d'une molécule à sa couleur a été élaborée graduellement, chaque théorie nous permettant ainsi de se rapprocher petit à petit d'une théorie plus précise.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ...etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons

(amino, hydroxy, alkoxy....etc.) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées, Zhenwang, (2000).

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

I.2.2- Classification des colorants textiles

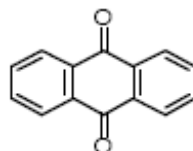
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques,etc.)

I.2.2.1- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I-1), Ainsi :

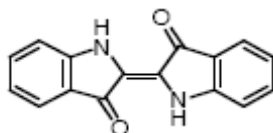
- Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont du 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.



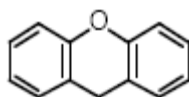
- Les colorants indigoïdes

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



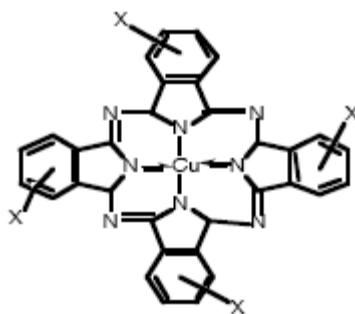
- Les colorants xanthènes

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



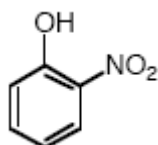
- Les phtalocyanines

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



- Les colorants nitrés et nitrosés

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



I.2.2.2- 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 Encyclopaedia universalis, (2008) :

- Les colorants acides ou anioniques

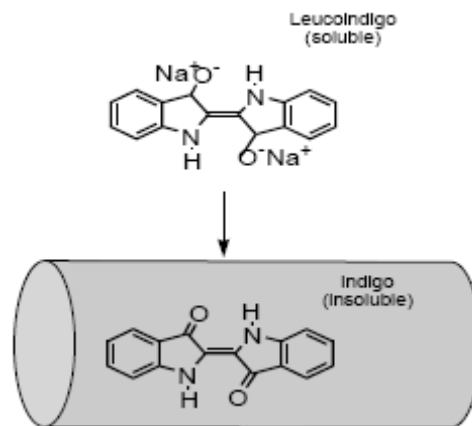
Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de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

- Les colorants basiques ou cationiques

Ils sont des sels d'amines organiques, donc ayant une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe 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 très résistantes.

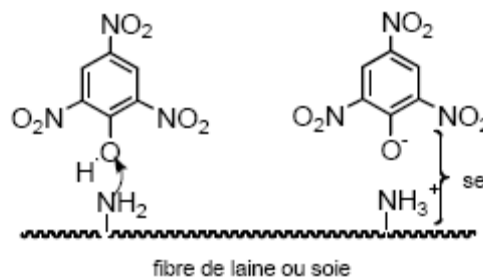
- Les colorants de cuve

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



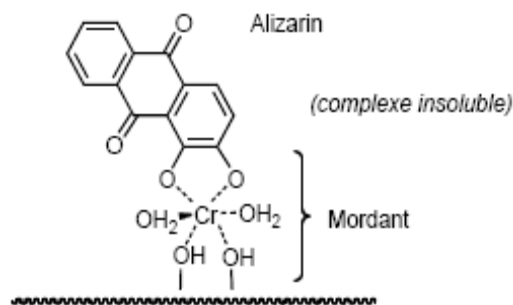
- Les colorants directs

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



- Les colorants à mordants

Ils 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.

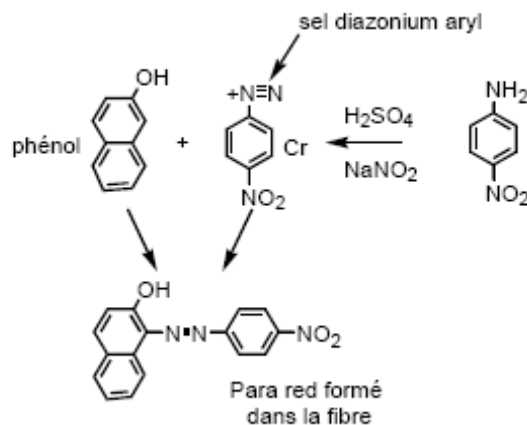


- Les colorants réactifs

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

- Les colorants développés ou azoïques insolubles

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



- Les colorants dispersés

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

I.2.3- Colorants triphénylméthanés

I.2.3.1- Propriétés physico-chimiques

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverte à la fin du XIXe. Actuellement, étant nettement moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie; on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille exposant ainsi la population directement ou indirectement par leur utilisation médicale et commerciale intensive.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les carbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes, essentiellement des colorants basiques (vert malachite, cristal violet,...etc.) et des colorants acides. Les triarylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un, est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Un exemple de structure chimique est représentée dans la figure I-1.

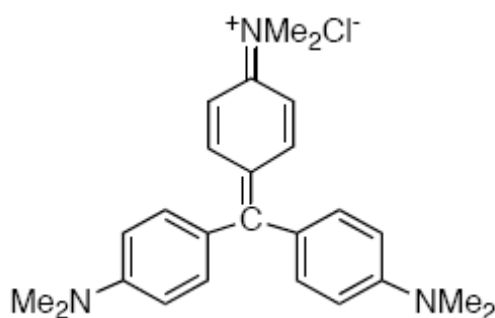


Figure I-1 : Structure chimique du colorant triphénylméthane "gentian violet".

La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

I.2.3.2- Toxicité

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. Combes et Haveland-Smith, (1982) ; Cho *et al*, (2003) ; Fernandes *et al*, (1991) ; Rao (1995) et Culp *et al*, (2002), ont établi que le malachite green, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne, Yatome *et al*, (1981) ou levure, Kwasniewska, (1985) ; Bumpus et Brock, (1988). Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN, Cho *et al*, (2003). Dans le cas du malachite green, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leucomalachite green, que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente, Culp *et al*, (2002). Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol (figure I-2), Azmi *et al*, (1998). Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes, Au *et al*, (1978). Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle du départ.

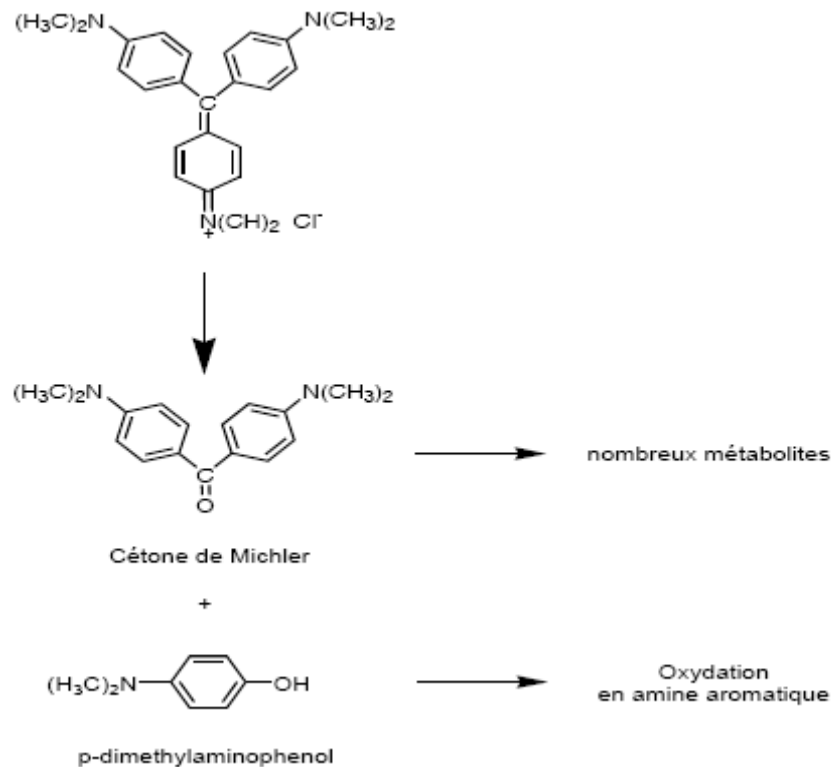


Figure I-2 : Dégradation du cristal violet par la bactérie « *N. Corallina* ». *Azmi et al, (1998).*

I.2.4-Nécessité de traiter les effluents textiles

I.2.4.1- Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

Les dangers évidents

- La couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al*, (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

- Eutrophisation

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

- La sous-oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan, (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique, par des micro-organismes, suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Les dangers à long terme

- La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles, Pagga et Brown, (1986). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ainsi :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- Bio-accumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bio-accumulation de pesticides figure I-3).

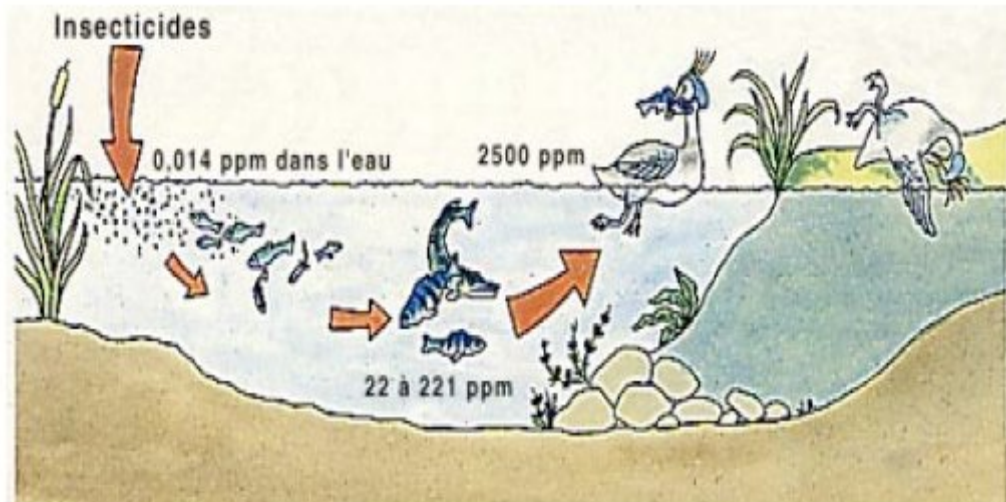


Figure I-3 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. Servais, (1999).

- *Cancer*

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont, Ganesh, (1992). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, Brown et De Vito, (1993), leuco-dérivé pour les triphénylméthane, Culp *et al*, (2002).

- *Sous produits de chloration (SPC)*

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM), Santé Canada, (1999)a, pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables des développements du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme, Santé Canada, (1999)b et Mills *et al*, (1998).

I.2.5- Actions curatives: traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à

colorer (tableau I-2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I-2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants, U.S. EPA, (1996) et Azbar *et al*, (2003).

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

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley, (2000) et kurbus *et al*, (2002) se divisent en trois catégories :

Traitement Physique qui comprend :

- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- l'adsorption,
- l'osmose inverse, filtration,
- l'incinération.

Traitement Chimique et qui incluse l'utilisation de :

- l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),

- la réduction par ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$),
- la méthode compleximétrique,
- l'échangeuse d'ions,
- les procédés d'oxydation avancée (POAs) ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , TiO_2/UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ (Fe^{3+})/ UV , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

Biologique et qui compte :

- le traitement aérobie,
- le traitement anaérobie.

Seuls les procédés d'oxydation avancée (POAs) et de l'adsorption seront abordés.

I.2.5.1- Adsorption sur différents supports

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace dans le cas de catégories de colorants (cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs, Raghavacharya, (1997), pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH, Hao *et al*, (2000) et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

I.2.5.2- Procédés d'oxydation avancée

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancée (POAs). Les POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$. Ce dernier peut être produit par différents procédés, Andreozzi R., (1999) et Dussert B.W., (1997) : chimique, photochimique biologique, électrochimique,....etc.

I.3- L'adsorption

I.3.1- Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

- **L'adsorption physique** ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut se produire et être même totale.

- **L'adsorption chimique** ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹ : la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono- moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi- moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide.

I.3.2- Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres qui concernent l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau,...etc.) et l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules,... etc.)

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante, Bellir, (2002) et Monarrez, (2004) :

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m_{\text{adsorbant}}} V$$

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

C_o : Concentration initiale (mg/l) à $t=0$.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

$m_{\text{adsorbant}}$: Masse du support (g).

I.3.3- Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption

Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.... etc.

a. modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place, Do, (1998). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$$

Dont la meilleur linéarisation d'après Zahou, (1992) serait celle de Weber, (1972).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$$

Où C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

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

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

a : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes concentrations. Elle décrit, en outre, les phénomènes sous une forme analytique simple façon satisfaisante aux faibles concentrations.

b. modèle de Freundlich

La relation de Freundlich (1906), a été reliée par Halsey (1952) dans le cas des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ce modèle a été transporté aux équilibres liquide- solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée, on obtient :

$$q_e = k_f . C_e^{1/n}$$

Linéarisable en :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e$$

k_f : Constante de la relation de Freundlich.

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

D'après HALSEY, (1952) n est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption et, d'après ZELDOVITCH, (1971), $n = Q_0/R.T$, Q_0 : étant la constante énergétique de distribution numérique des sites.

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

c. modèle d'Elovich

La relation d'Elovich, (1962) diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, à l'équilibre, on arrive à :

$$k_{elov} C_e e^{-(q_e/q_m)} = \frac{q_e}{q_m} \quad \text{linéarisable en}$$

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m} \right)$$

Ce qui correspond à une pente $(-1/q_m)$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(k_{elov} \cdot q_m)$

d. modèle de Dubinin et radushkevich

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs, Dubinin MM. et Radushkevich LV., (1947). Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption, Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbant et la phase adsorbée. L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{D-B} \varepsilon^2$$

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

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

k_{D-B} : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ($\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$).

ε (potentiel de Polanyi) : $RT \ln (1+1/C_e)$.

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

e. modèle de Temkin

Il donne la variation de l'énergie d'adsorption, une seule équation permet d'accéder à cette variation d'énergie (ΔQ), c'est l'équation de Temkin, (1941) formulée dans le cas l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par, Zarrouki, (1990). Ce modèle suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de

recouvrement q_e/q_m . Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet se superpose à ceux dûs à l'hétérogénéité de la surface.

On a :

$$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(k_{Tem})$$

En traçant $q_e/q_m = f(\text{Ln } C_e)$, la pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine à $RT/\Delta Q \cdot \text{Ln } k_{Tem}$.

I.3.4- Paramètres influençant l'adsorption

Ces paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. Nous pouvons citer :

- La température qui définit la nature de l'adsorption,
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux,
- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions, Bekouche Salim, (2003) ; Damel S.G., (1951).

I.3.5- Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit, en plus, être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbat de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la figure I-4, fait intervenir les étapes suivantes :

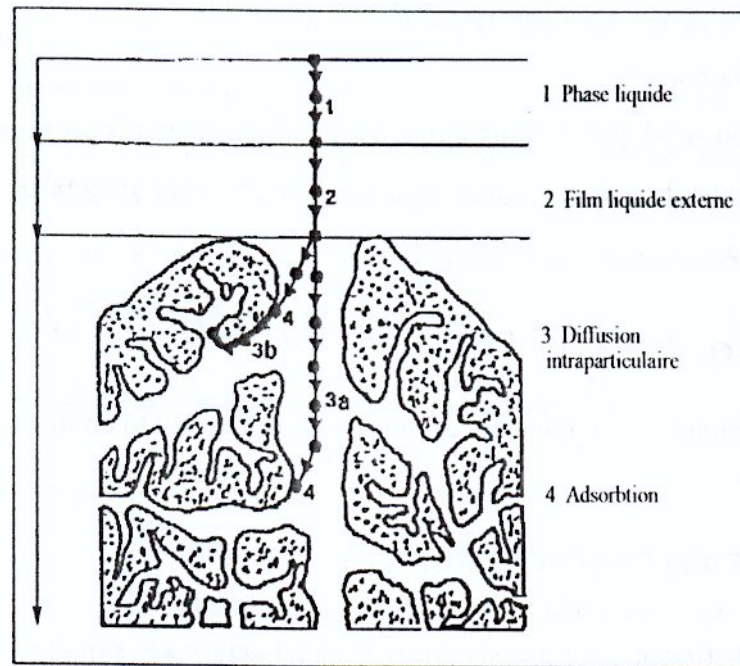


Figure I-4 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux, d'après Weber et Smith in De Laat, (1988).

1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert k_f).

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbat peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

4^{ème} étape : l'adsorption (fixsation).

Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple:

$$\frac{dq}{dt} = k.(q_e - q_t)^n$$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption au temps t .

n : Ordre de la réaction.

k : représente la constante de vitesse.

I.4- Différents types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- Porosité interne,
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac,
- Masse volumique de la particule,
- Masse volumique réelle,
- Surface spécifique des pores,
- Rayon moyen des pores.

I.4.1- Principaux adsorbants

I.4.1.1- Charbon actifs

Les charbons actifs sont, de loin, les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés et activés.

a) Préparation du charbon actif

Choix du matériau d'origine

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe....etc. La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un essor important. Nous pouvons aussi citer comme autres exemples l'utilisation de résidus de la fabrication du café, Boonamnuayvitaya *et al*, (2004), ou de la pyrolyse de boues activées, Rio *et al*, (2005). L'utilisation de sous-produits industriels s'inscrit dans une démarche de développement durable et de valorisation des déchets, Colin-Cruz *et al*, (2003).

Carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 800°C (en présence de sels métalliques) et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m².g⁻¹). La structure poreuse est étendue durant le processus d'activation.

Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse et à créer les fonctions de surfaces généralement oxydées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le CO₂, l'air ou des mélanges de ces gaz. L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. La matière première est généralement le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...etc.). Le matériau est ensuite pyrolysé entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la répartition poreuse finale. Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse polydispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, de la nature de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

Les différentes formes du charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres. Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques. La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre, Moreno-Castilla, (1995). Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements

supplémentaires : imprégnation de substituants variés à des fins catalytiques, Piccione, (1966), recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores, Fennimore, (1978) ou mise en oeuvre sous forme de tissus, Suzuki, (1991).

b) Structure chimique à la surface du charbon actif

Suite à la carbonisation, la structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelés graphène.

Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (figure I-5). Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'agent adsorbant. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés *pores*, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs (figure I-6).

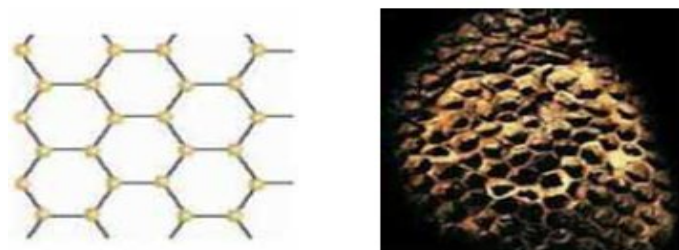


Figure I-5 : Une feuille de graphène.



Figure I-6 : Représentation schématique des microstructures du charbon actif,
Bansal, (1988).

I.4.1.2- Les matériaux argileux

Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2-1 ou 1-1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires, Le Pluart, (2002). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 1-7.

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- , Caillère *et al.*, (1982). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée *dioctaédrique*. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle *trioctaédrique*.

Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

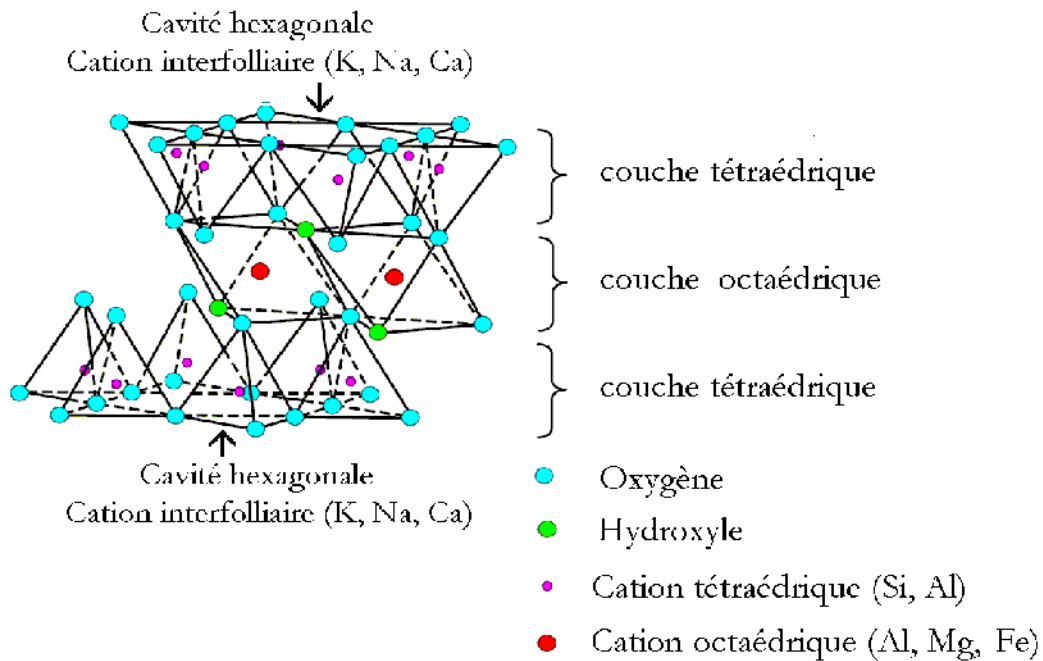


Figure I-7 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2-1, Luckham et Rossi (1999).

I.4.1.2.1- Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes, Jozja, (2003):

a) Minéraux à 7\AA : 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\AA .

b) Minéraux à 10\AA : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T-O-T ou de type 2-1. Son épaisseur est d'environ 10\AA .

c) Minéraux à 14\AA : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de couches octaédriques interfoliaires.

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

Par ailleurs, on trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates. La première classification, établie par le comité international de Classification et de Nomenclature des Minéraux argileux en 1966, est basée uniquement

sur la charge du feuillet et sur le nombre d'atomes métalliques en couche octaédrique. La deuxième, établie par Mering et Pedro, (1969), prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs. Cette classification ne prend pas en compte les silicates synthétiques, parfois utilisés dans l'élaboration de nanocomposites, que sont la fluorohectorite, le fluoromica ou la laponite.

I.4.1.2.2- La kaolinite

La kaolinite est un minéral appartenant au groupe des aluminosilicates. Cette argile dite de Chine, doit son nom à l'endroit de sa première découverte à Kao-Lin, en Chine. Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$ par demi-maille, Pédro, (1994). Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets, Jozja, (2003).

Gisements : La kaolinite se trouve dans les roches argileuses, comme le kaolin, ou dans les roches magmatiques, résultat de l'altération des feldspaths, des granites.

Utilisation:

- La kaolinite est largement utilisée en céramique.
- Elle est aussi utilisée par voie orale, elle permet de traiter certains troubles digestifs. Elle tapisse la muqueuse gastro-intestinale, la protège, aide à sa cicatrisation et absorbe les toxines présentes dans le tube digestif (elle a en effet un fort pouvoir absorbant). Ainsi la kaolinite est excellente pour les problèmes d'estomac, de ballonnements et de transit trop rapide.
- la kaolinite calcinée est utilisée dans la lutte biologique contre le puceron cendré du pommier.

I.5.- Principes de la photochimie

I.5.1- Spectre lumineux

La lumière est une onde correspondant à la vibration d'un champ électromagnétique et émettant des particules d'énergie lumineuse appelées photons. Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- les rayons γ (de 0,005 à 0,025 nm)
- les rayons X (de 0,025 à 100 nm)
- les rayons UV (de 100 à 400 nm)
- la lumière visible (de 400 à 800 nm)
- les rayons IR (de 800 à 30000 nm)

Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties comme illustré à la (figure I-8)

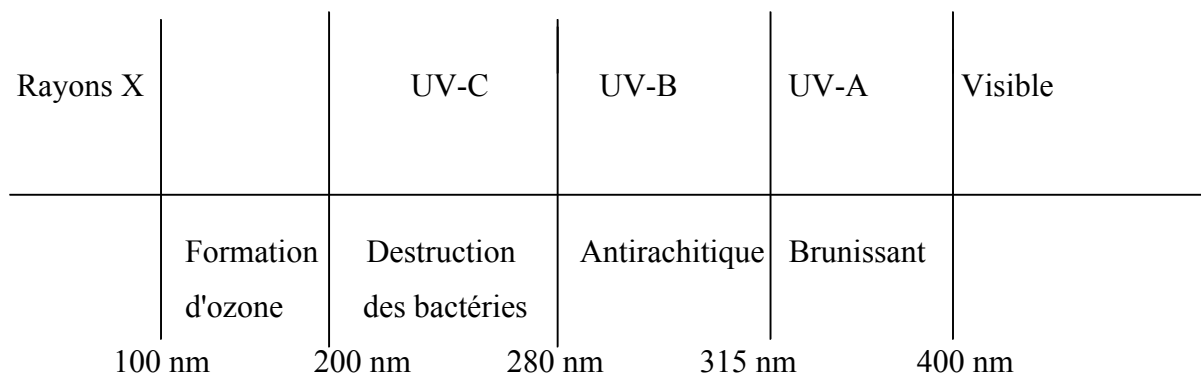


Figure I-8 : Spectre des rayons Ultraviolet et leurs effets.

I.5.2- Réaction photochimique

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques.

Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre 600 et 170 kJ/mol.

I.5.3- Lumière et énergie d'excitation

I.5.3.1- Absorption de la lumière

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un quantum de radiation (photon) par cette molécule. La quantité d'énergie portée par ce photon est donnée par la loi de Planck:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad [\text{J.photon}^{-1}]$$

h = Constante de Planck ($6,6256 \cdot 10^{-34}$ J.s.photon⁻¹).

c = Vitesse de la lumière ($2,9979 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

ν = Fréquence de la radiation. (s⁻¹).

λ = Longueur d'onde de la radiation (nm).

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie P_a du flux photonique incident P_0 est absorbée, une partie P_r est réfléchi et une partie P est transmise :

$$P_0 = P_a + P_r + P$$

Ceci nous conduit à la définition du :

Facteur d'absorption α ; $\alpha = P_a / P_0$

Facteur de réflexion R ; $R = P_r / P_0$

Facteur de transmission T ; $T = P / P_0$

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique, et contenant une seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de Beer- Lambert, Suppan P., et al (1972).

$$T = P/P_0 = 10^{-\varepsilon l C}$$

ε : Coefficient d'absorption molaire ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)

l : Epaisseur de la solution traversée par la lumière [cm], appelé aussi trajet optique.

C : Concentration de l'espèce absorbante [mol.L^{-1}]

La forme logarithmique est souvent employée et le produit $\varepsilon.l.C$, appelé Densité Optique (DO) ou Absorbance (A), est donnée par la relation suivante :

$$\text{Log} \frac{P_0}{P} = \varepsilon.l.C = DO = A$$

La loi de Beer-Lambert ne s'applique rigoureusement que si les interactions entre les molécules absorbantes sont faibles (solutions diluées, absence du phénomène d'agrégation).

Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, la densité optique devient une propriété additive et la loi de Beer - Lambert s'écrira :

$$\frac{P}{P_0} = 10^{-(\varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2 + \dots)l}$$

Cette absorption conduit donc à l'excitation des molécules.

I.5.3.2- Spectre d'absorption

La variation de l'énergie électronique s'accompagne généralement d'un accroissement ou d'une diminution des énergies de vibration et de rotation, ce qui entraîne l'apparition d'un système de bandes. Ce système est constitué d'une série de bandes de rotation-vibration superposées à une seule transition électronique.

Un spectre d'absorption est caractérisé par la longueur d'onde (λ_{max}) à laquelle le coefficient d'absorption molaire est maximal (ε_{max}).

Le coefficient ε est une mesure de la probabilité de la transition électronique, Braun A.M., *et al*, (1986).

Le groupement fonctionnel qui absorbe la lumière dans un domaine spectral spécifique (visible ou ultraviolet) est appelé chromophore. Ce domaine peut être déplacé par interaction avec d'autres chromophores de la même molécule ou avec ceux du solvant.

I.6- Les procédés d'oxydations avancées (POAs)

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POAs) ont vu le jour. Les POAs sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) à température ambiante. Le développement des POAs pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des HO^\bullet . Les radicaux libres HO_2^\bullet et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont également utilisés dans les processus de dégradation, mais ces radicaux sont moins réactifs que les radicaux libres hydroxyles, Bielski *et al*, (1985).

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (tableau I-3), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ne pas induire de pollution secondaire,
- ne pas être toxique,
- ne pas être corrosif pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simple à manipuler.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme XeF , OF_2 et H_4RnO_6 , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matériaux organiques, Rook, (1974). Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène : (HO^\bullet , O , O_3 et H_2O_2), sont attractifs pour les traitements de l'eau.

Tableau I- 3 : Potentiel d'oxydo-réduction (E°) d'agents oxydants en milieu acide $\text{pH}=0$, ($T=25^\circ\text{C}$).

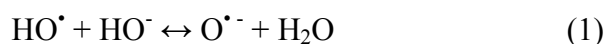
Réaction rédox	E° (V/ENH) (pH=0)
$XeF + e^- \rightarrow Xe + F^-$	3,4
$2OF_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_2(g) + 4HF$	3,29
$HO^\bullet + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,7
$HO^\bullet + e^- \rightarrow HO^-$	2,33
$O_3 + 2H_+ + 2e^- \rightarrow O_2 + H_2O$	2,07
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_3O_2^+$	1,76
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- \rightarrow Cl^- + H_2O$	1,57
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
$HO_2^\bullet + H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
$Cl_2 + 2e^- \rightarrow Cl^-$	1,36
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23

Les POAs peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) *Les procédés d'oxydation homogène* : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- (2) *La photolyse homogène UV* : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .
- (3) *La photocatalyse hétérogène* : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- (4) *La radiolyse* : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , e^-_{aq} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- (5) *Les procédés électrochimiques d'oxydation* : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

I.6.1- Les radicaux hydroxyles

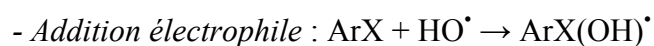
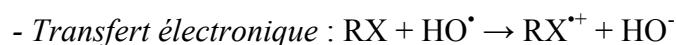
Le radical hydroxyle est l'un des plus fort oxydant parmi ceux basés sur l'oxygène ($E^\circ = 2,7$ V/ENH, Buxton *et al*, (1988). En milieu alcalin fort, les radicaux HO^\bullet existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène $O^{\bullet-}$, $pK_a = 11,9$ Buxton *et al*, (1988) réagissant plus lentement par attaque nucléophile. Pour les pH acides c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Eq. 1).



Les radicaux hydroxyles sont produits dans les POAs pour le traitement de rejets industriels complexes contenant des phénols, nitrophénols, phényles polychlorés, produits phytosanitaires et colorants, Pignatello, (1992) ; Gau et Chang, (1996) ; Kuo, (1996) ; Casero *et al*, (1997) ; Brillas *et al*, (1998) ; Oturan *et al*, (2000) ; Rivas *et al*, (2001) ; Goi et Trapido, (2002) et Guivarch *et al*, (2003)a,b, (2004). Ces oxydants réagissent avec des constantes cinétiques de réaction très élevées sur les composés organiques (de l'ordre de $10^9 \text{ M}^{-1}.\text{s}^{-1}$ pour les aromatiques) et conduisent dans la plupart des POAs jusqu'à la minéralisation des polluants.

I.6.2- Mécanismes de dégradation de la matière organique

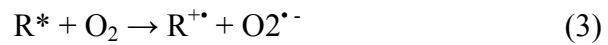
L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est à- dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée, excepté, pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin, Patnaik, (1999). Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements micro-biologiques. Les radicaux hydroxyles de nature électrophile, Oturan et pinson, (1992) ; Do et Chen, (1993) et Pratap et Lemley, (1998), sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :



I.6.3- Procédé photochimique homogène UV

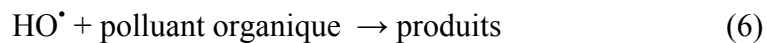
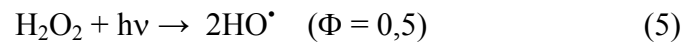
a) Photodissociation directe (UV)

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (Eq. 2) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction 3 et 4).



b) Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂ / UV)

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV ≤ 300 nm (Eq. 5). La photolyse de H₂O₂ est très avantageuse et son application moins complexe. Cependant son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H₂O₂. Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration, Hong *et al.*, (1996).



Le rendement quantique de la réaction (5) est égal à la moitié du rendement quantique globale de photolyse du peroxyde d'hydrogène Cette valeur a été confirmée par Baxendale et Wilson, (1957).

I.7- Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques.

Parmi les procédés de traitements utilisés, l'adsorption sur différents supports qui est une méthode de dépollution non destructive, à l'avantage d'être simple et moins coûteuse. Les procédés d'oxydation avancée, eux dégradent les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes.

Dans ce chapitre, nous exposons les propriétés physico-chimiques du colorant étudié, l'éthyle violet, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce substrat à savoir : l'adsorption (traitement non destructeur), la photolyse directe UV (254nm, 310nm, et 365nm) et l'oxydation par le procédé d'oxydation avancé H₂O₂/UV (traitements destructeurs).

II.1- Choix du colorant:

Le choix du colorant répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau,
- Tension de vapeur faible voire nulle,
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible,
- Stabilité permanente.

L'ensemble des propriétés de l'éthyle violet est récapitulé dans le tableau (II-1).

Tableau II-1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'éthyle violet.

Nom Usuel	Éthyle Violet
Nom chimique	Ethanaminium, N-(4-(bis (4-(diethylamino) phényle) méthylène)-2,5-cyclo hexadien-1-ylidine)-N- éthyle-, chlorure
Formule empirique	$C_{31}H_{42}ClN_3$
Structure	
Masse molaire	492.158 g
Densité	1.10
Classe	Triarylméthane
Ionisation	Basic
Absorption maximale	596 nm
Visuel transition	pH 0.1 - 3.5, jaune- bleu pH 3.5- 14, bleue- violet
Aspect	Solide vert violet foncé
Odeur	Inodore
Solubilité dans l'eau	9 g/l dans l'eau à 20 °C
Volatilité	Négligeable
Utilité	Textile

II.2- Produits chimiques utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques ci après :

- Éthyle Violet ($C_{31}H_{42}ClN_3$),
- Supports : **Le charbon actif en poudre**

La kaolinite : fourni par l'usine "ENOF" (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non-Ferreux) de Milia.

- | | |
|---|------------------------|
| - Peroxyde d'hydrogène non stabilisé (H_2O_2) | Labosi (30%; d = 1.11) |
| - Acide sulfurique concentré (H_2SO_4) | Merck (99%; d = 1.84) |
| - Hydroxyde de sodium (NaOH) | Carlo Erba (98%) |
| - Chlorure de sodium (NaCl) | Labosi (99.5%) |
| - Sulfate de sodium (Na_2SO_4) | Prolabo (99%) |
| - Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) | Panreac (99.5%) |
| - Chlorure de baryum ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$) | Labosi (99%) |
| - Chlorure de calcium ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$) | Prolabo (99.5%) |
| - Sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) | Prolabo (99%) |
| - Méthanol (CH_3OH) | Prolabo (99 %) |
| - Tertiobutanol (C_4H_9OH) | Prolabo (99 %) |

II.3- Dispositif expérimentaux

II.3.1- Essais d'adsorption

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer simple de 200 ml), à température ambiante (22 ± 2 °C) et sous une agitation magnétique (250 tours/min). Le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides des deux adsorbants, nous avons adopté la valeur de 1g/l (ou 0,1g/100ml) pour le rapport solide/liquide.

II.3.2- Dispositif d'irradiation

a) Irradiation monochromatique à 254 nm

Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2,5 cm de diamètre et de 3 lampes UV « germicides » à vapeur de mercure basse pression et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite, le refroidissement est assuré par un ventilateur (figure II-1). L'émission de ces lampes est caractérisée par un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante) (figure II-2). Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte.

- 1- } Lampes UV
- 2- }
- 3- }
- 4- Réacteur
- 5 -Ventilateur
- 6- Support

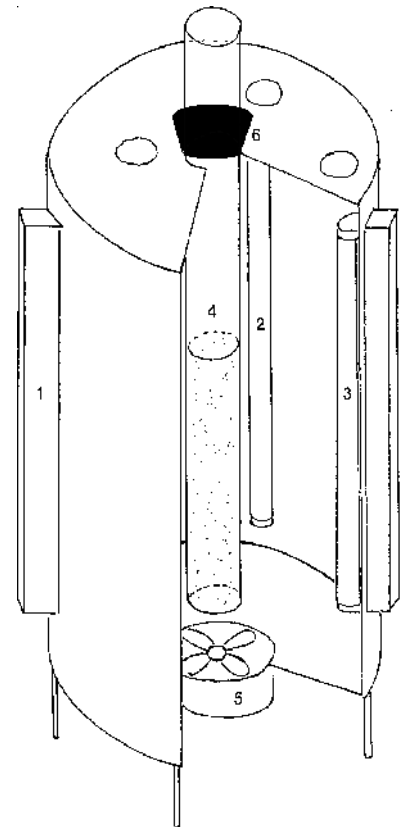


Figure II- 1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

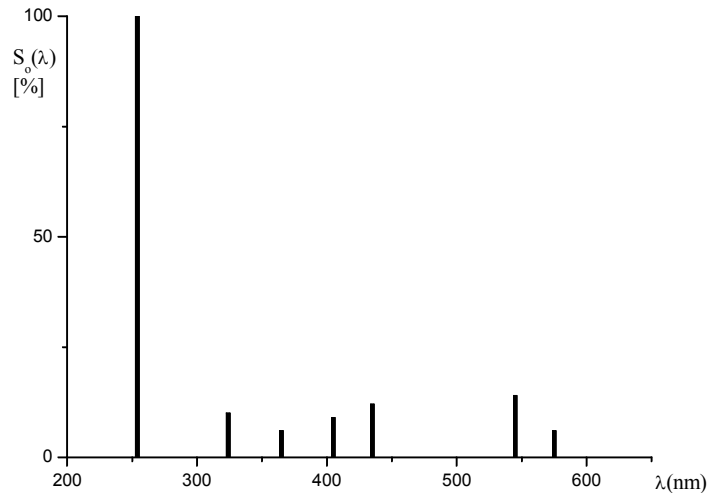


Figure II-2 : Spectre d'émission de la lampe germicide 30 w.

b) Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif utilisé dans ce cas, est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (Figure II-3). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (figure II-4). Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

- 1- Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

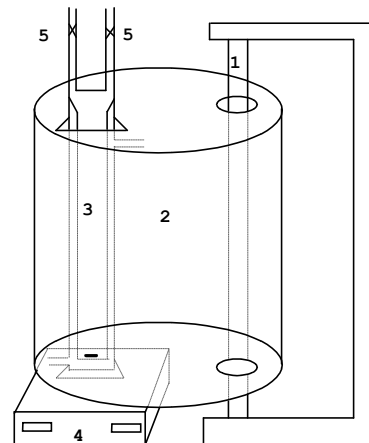


Figure II-3 : Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

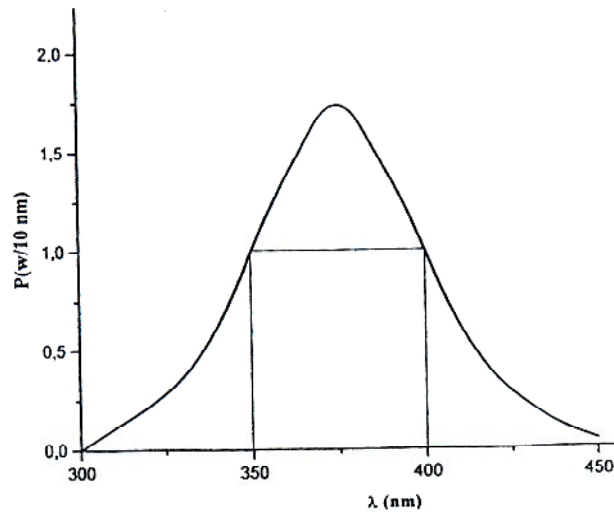


Figure II-4 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique.

c) Irradiation monochromatique à 310 nm

Les irradiations à 310 nm ont été réalisées dans une enceinte métallique, équipée d'un réacteur cylindrique en pyrex. Le refroidissement des solutions est assuré par une circulation d'eau à travers une double membrane incorporée dans le réacteur (figure II-5). Ce dernier est entouré de 6 lampes de type GL-20E MAZDAFLUOR de 20W (3 lampes seulement sont utilisées dans l'étude), ayant un maximum d'émissions vers 310 nm. Le spectre d'émission est présenté dans la figure II-6.

- 1- Réacteur en pyrex $d_{\text{int}} = 20 \text{ mm}$
- 2- Solution à irradier
- 3- Miroir cylindrique à base elliptique
- 4- Tubes fluorescents
- 5- Alimentation des lampes

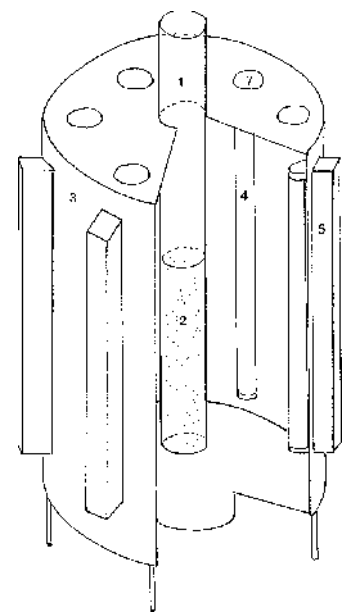


Figure II.5 : Enceinte d'irradiation à 275-350 nm

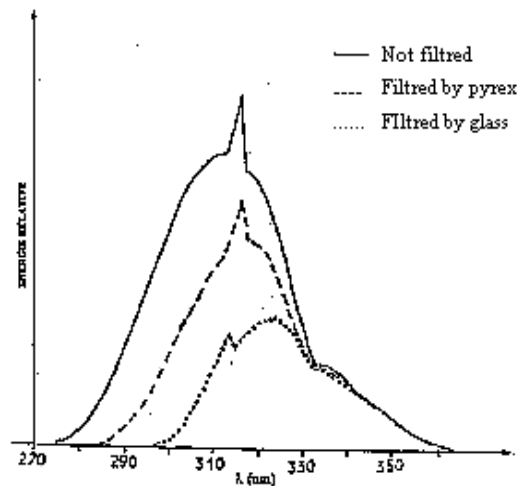


Figure II.6 : Spectre d'émission de lampes à 310nm

II.4- Caractérisation des supports

II.4.1- La kaolinite (argile)

Dans ce travail l'argile utilisé est la kaolinite; laquelle est composé de silicate d'aluminium hydraté de formule $(Al_2Si_2O_5(OH)_4)$, de la famille des phyllosilicates. Ce nom provient du Chinois (高岭土) signifiant "Terre des hautes collines". Elle se compose essentiellement :

- De feuillets de type 1/1, signifiant qu'un feuillet de kaolinite est formé de deux couches :
- D'une couche octaédrique représentée par la formule $Al(OH^-)_5O$ où l'oxygène et les anions OH^- sont partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.
- D'une couche tétraédrique de formule SiO_4 où Si est au centre, les oxygènes partagés entre les différents tétraèdres forment la couche.
- D'un empilement de 30 feuillets qui forme une cristallite élémentaire.
- D'un espace interfoliaire (entre les feuillets) fermé avec des liaisons hydrogènes.

La composition de la kaolinite ainsi que ses principes propriétés physico-chimiques sont récapitulés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Caractéristiques de la Kaolinite, Scarno, (1997) ; The structure of kaolinite G.W. et K. Robinson (1946).

Identification		
Nom	Kaolinite	
Classe	Phyllosilicates	
Formule	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Paramètres Physiques		
Échelle de Mohs	1-2	
Densité	2.62	
Couleur	Blanchâtre	
Surface spécifique de contact ($m^2 \cdot g^{-1}$)	5 à 20	
Paramètres Cristallographiques		
Système cristallin	Triclinique	
Classe cristalline ou groupe d'espace	P1	
Clivage	parfait {001}	
Paramètres de la maille élémentaire	$a= 5.153 \text{ \AA}, b= 8.941 \text{ \AA}, c= 7.391 \text{ \AA}$	
	$\alpha= 91.930^\circ, \beta= 105.05^\circ, \gamma= 89.8^\circ$	
Multiplicité (Z)	2	
Paramètres Chimiques		
Formule	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	
Composition chimique (Constituants%massique)	SiO ₂	45.80
	Al ₂ O ₃	39.55
	MgO	0.14
	K ₂ O	0.03
	Fe ₂ O ₃	0.57
	FeO	0.18
	CaO	0.41
	H ₂ O	13.32

II.4.2- Le charbon actif en poudre

Le charbon d'origine végétale utilisé, a été d'abord broyé dans un mortier et ensuite analysé par granulométrie dans le but d'obtenir des particules fines, caractérisées par un diamètre compris entre 0,08 mm et 0,1mm ($0,08 \leq d < 0,1$).

Avant son emploi, il a été séché à 105 °C pendant 24 heures dans une étuve du type (HERAEUS) et conservé dans un dessiccateur.

Le temps imparti à notre travail et le manque de moyens d'analyses adéquats n'ont pas permis la détermination d'autres propriétés physiques principalement la surface spécifique du support étudié qui permet, dans la majorité des cas, de prévoir l'efficacité d'élimination des composés organiques par adsorption.

II.4.3- Caractère acido-basique des supports

Le caractère acido-basique des différents adsorbants a été déterminé selon une procédure expérimentale simple. Différentes quantités de chaque support ont été introduites dans 100 ml d'eau distillée. Après 30 minutes d'agitation, la mesure du pH est effectuée sur les échantillons filtrés (filtration sur des millipores 0.45 µm).

Les résultats obtenus montrent que d'une manière générale les deux adsorbants utilisés possèdent un caractère acido-basique et que le caractère basique augmente avec la masse du support dans la gamme de 0.1 à 0.6 g.L⁻¹ (figure II-7).

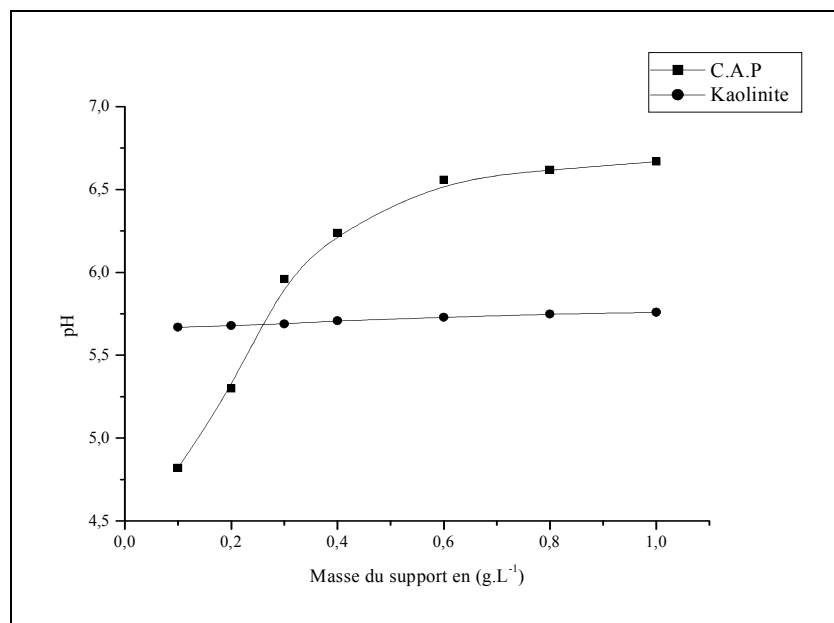


Figure II-7 : Influence de la masse d'adsorbant en fonction du pH de la solution.

Ainsi il est important de mentionner que :

- Dans le cas de la kaolinite, caractérisé par un pH acide, la variation de ce dernier en fonction de la masse introduite est presque constante, ce qui montre que la surface de la kaolinite est constituée de groupements acides.
- Dans le cas du charbon actif, l'évolution de l'acidité est liée à sa masse. Ainsi on a observé une diminution de l'acidité lorsque la masse du support augmente. Il est à noter que le support présente un caractère acide lui confère le type "L", Delaat J., (1988).

II.5- Méthodologie expérimentale

II.5.1- Préparation des solutions

Les solutions mères de l'éthyle violet (100 ppm) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La droite d'étalonnage représentant la densité optique D.O, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale, a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles pour les deux techniques expérimentales.

II.6.2- Processus d'adsorption

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorant.
- l'introduction des supports, C.A.P et la kaolinite dans les différents erlenmeyers
- La mise en agitation (250 tour/min) à température ambiante.
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions requis à l'aide de seringues et filtrées sur des membranes (Millipore HA 0,45 μ m) permettant la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible.

II.6.3- Processus de photochimie

En photochimie (photolyse et procédé d'oxydation avancé), le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

- L'introduction des solutions du colorant (50 ml), dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.

- L'irradiation continue des ces solutions à 254 nm, 310 nm et 365 nm.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une pipette à piston, sans avoir recours à une quelconque filtration (milieu homogène)
- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.

Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique concentré suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette recherche ont été recommencés plusieurs fois afin de s'assurer de leur reproductibilité.

Donc ces résultats sont des moyennes.

II.6- Mode d'analyse

II.6.1- pH métrie

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 ($10^{-2}M$) et la soude NaOH ($10^{-2}M$).

II.6.2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "Helios α -Unicam Spectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage.

II.6.3- Etalonnage

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie. Nous établissons ainsi, dans les deux techniques (adsorption et photochimie), la droite d'étalonnage représentant la densité optique D.O, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (ppm).

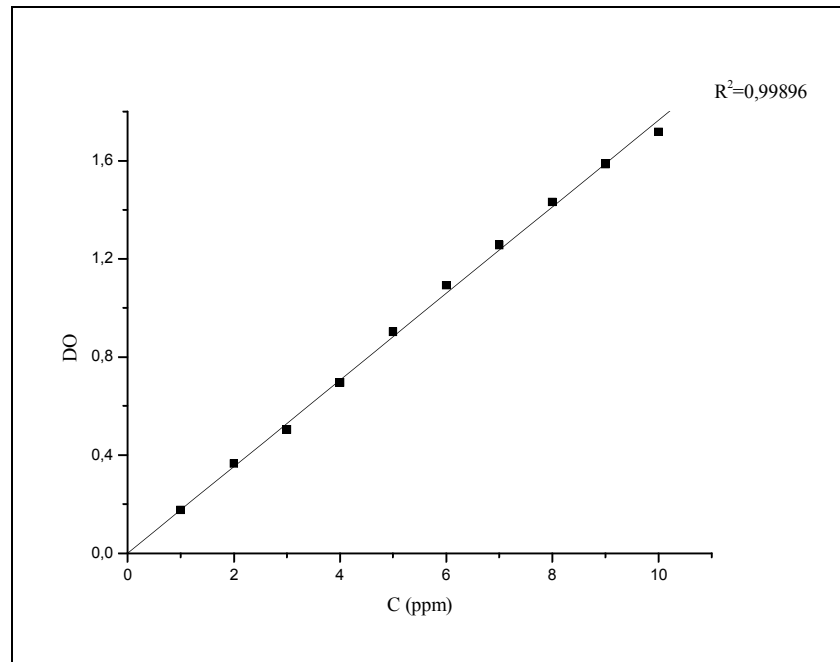


Figure II-8 : Courbe d'étalonnage de l'EV.

II.7- Etude spectrale du colorant (Ethyle violet)

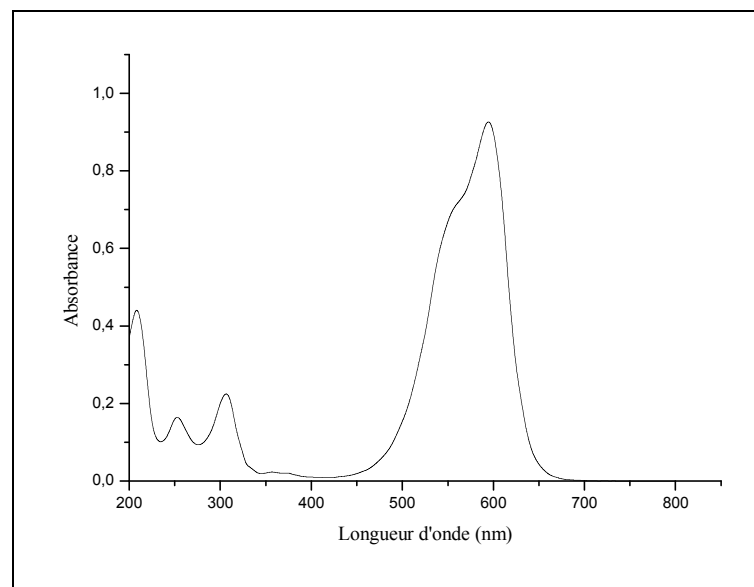


Figure II-9 : Spectre de l'éthyle violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse

La figure III-1 représente le spectre de l'éthyle violet obtenu a pH naturel (6,8) et en milieu dilué (10^{-5} M). Elle montre l'existence de quatre bandes qui correspondent au groupement phényle et à la double liaison carbon-azote, Jun Wang *et al*, (2006). La bande la plus intense est située à 596 nm et possède un coefficient d'absorption molaire ϵ de l'ordre de $93000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les trois autres bandes qui sont moins intenses sont respectivement localisées à 308 nm, 252 nm et 208 nm. Le pH influe sur le comportement d'éthyle violet, principalement en milieu acide ($\text{pH} < 4,5$), où l'on a observé de visu, un changement de couleur de la solution, virant ainsi du violet au jaune ($\text{pH} = 0,66$) en passant par le vert ($\text{pH} = 1,25$) et le bleu ($\text{pH} = 2,5$).

En ce milieu acide ($\text{pH} = 1,98$) nous avons constaté un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense du spectre de 596 nm à 636 nm et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. Un calcul simple conduit à une valeur de $25800 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (figure III-2).

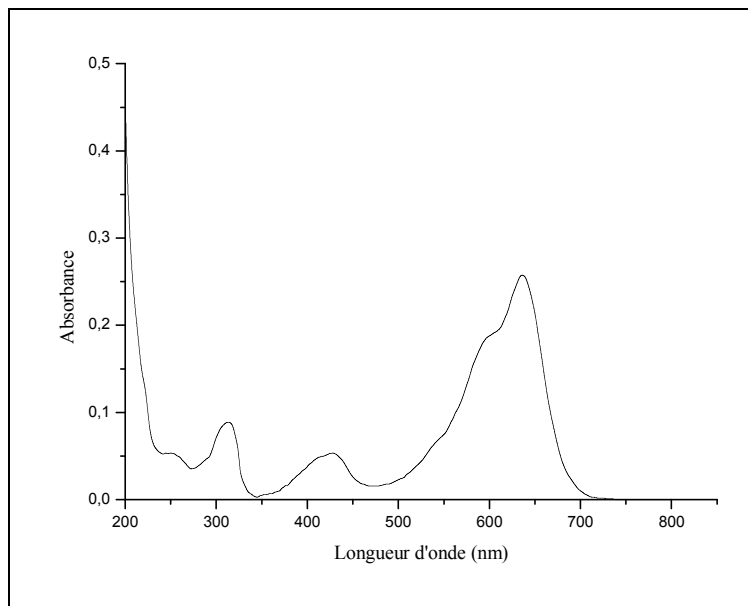


Figure II-10 : Spectre de l'éthyle violet (10^{-5} M) en solution aqueuse à $\text{pH} = 1,98$

Ce fait, nous a amené à déterminer le pKa du couple acido-basique en traçant la densité optique (D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés da la figure III-4 la valeur du pKa est de 3,05.

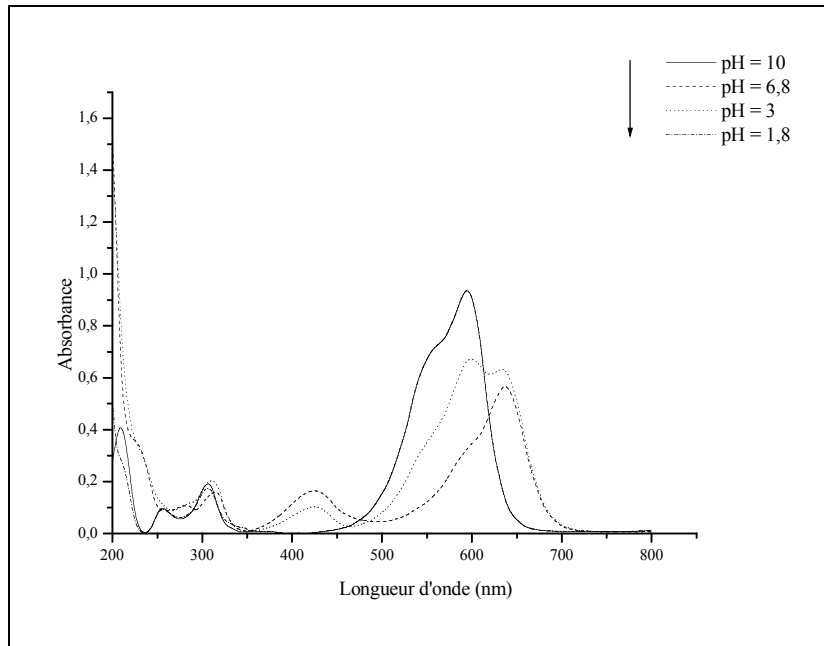


Figure II-11 : Evolution du spectre UV-Visible de l'éthyle violet ($10^{-5} M$) à différentes valeurs du pH

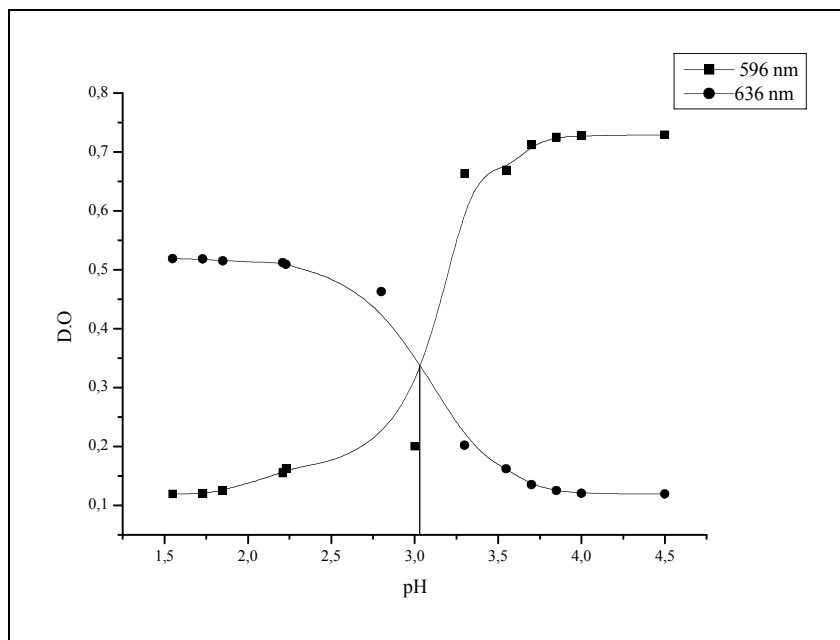


Figure II-12: Variation de l'absorbance à 596 nm et 636 nm en fonction du pH, $[EV] = 10^{-5} M$

II.8- Spectre UV/visible de H₂O₂

La figure IV-1 représente le spectre du peroxyde d'hydrogène à pH libre. Elle montre clairement que ce produit absorbe dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm, et en particulier à 254 nm.

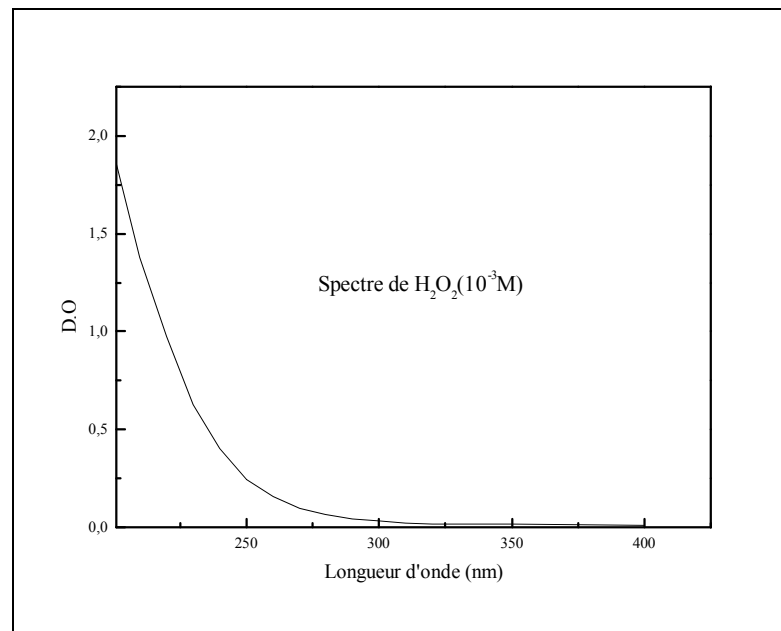


Figure II-13 : Spectre du peroxyde d'hydrogène (10⁻³ M)

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre et la kaolinite. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement:

- 1- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation des deux supports (adsorbants).
- 2- L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale du substrat, le rapport S/L (S=adsorbant, L=adsorbat), la vitesse d'agitation, les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité des supports par rapport à ces paramètres.
- 3- La cinétique d'adsorption qui nous permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention de l'éthyle violet avec les deux supports et les constantes de vitesse et d'autre part, les constantes de diffusion intraparticulaires du colorant.
- 4- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude nous nous intéresserons aux modèles théoriques de Langmuir, Freundlich, Elovich, Dubinin- Radushkovich et Temkin.

III.1- Etude du temps de contact

L'étude de l'adsorption de l'éthyle violet sur la kaolinite et le charbon actif en poudre, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

Dans les deux cas la procédure expérimentale suivie est simple "Batch method" et consiste à mettre en contact, séparément, 20ppm de l'éthyle violet avec 0,1g/100ml de charbon actif en poudre ou en kaolinite. L'analyse par spectrophotomètre UV/Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles du substrat pour les deux supports (kaolinite et charbon actif en poudre), lors des prélèvements effectués, à différents temps de réaction. Ainsi la détermination du temps d'équilibre du colorant pour ces deux supports, a permis l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentielles pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou multicouches. Les résultats obtenus à l'issue des ces expériences ont montré que :

- pour la kaolinite, le temps de contact est de 60 minutes et correspond à une élimination quasi-totale du colorant, soit 99% environ. Ce fait est très bien perçu sur la figure III-5 où le taux d'adsorption maximum est rapidement atteint (environ 20 minutes), pour devenir ensuite constant par la formation d'un palier.
- pour le charbon actif en poudre, le temps de contact obtenu est de 90 minutes et correspond aussi à une élimination presque quasi-totale 98%. Par ailleurs l'extension

de ce temps jusqu'à, 390 minutes ne conduit pas à une amélioration significative du pourcentage de décoloration, qui est de 0,2% seulement. Comme la kaolinite, l'évolution de la capacité de rétention de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre en fonction du temps est caractérisée également par une première phase courte qui indique une fixation rapide du substrat et une seconde phase plus longue sous forme de palier qui indique un très faible taux d'adsorption (figure III-6).

Ainsi, on peut conclure que comparativement à la kaolinite, le charbon actif en poudre possède une affinité relativement faible vis-à-vis du colorant éthyle violet.

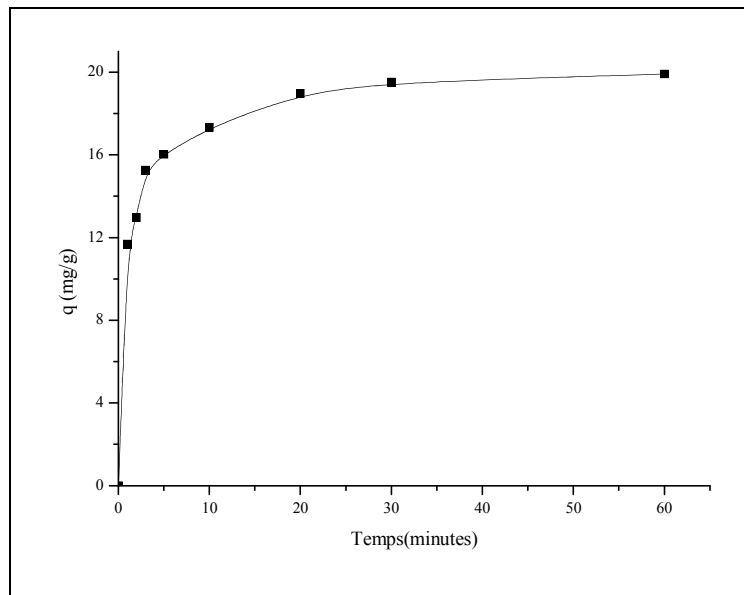


Figure III-1 : Cinétique d'adsorption de l'éthyle violet sur la kaolinite, $[EV] = 20\text{ppm}$;
 $r = 1\text{g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$

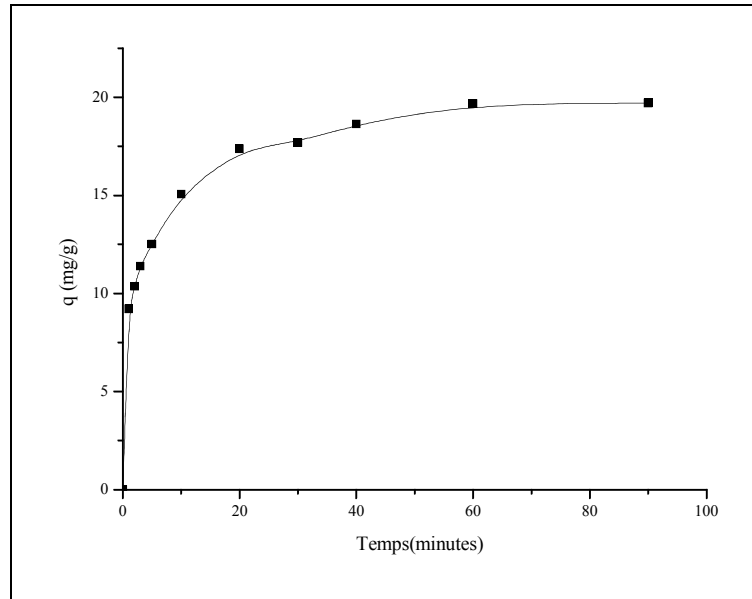


Figure III-2 : Cinétique d'adsorption de l'éthyle violet sur le C.A.P., $[EV] = 20\text{ppm}$;
 $r = 1\text{g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$

III.2- Influence de paramètres sur l'adsorption

III.2.1- Influence de la concentration initiale

D'après les résultats des figures III-7 et III-8, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale en substrat, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée pour les deux supports utilisés. Dans ce cas, les résultats obtenus semblent indiquer que si la concentration de l'éthyle violet dans la solution est élevée, il y aura en conséquence plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support que par conséquent la rétention devient plus importante. Des résultats similaires ont également été observés par W.T.Tsai., (2005).

On constate aussi que le temps nécessaire pour avoir le palier de saturation maximale est beaucoup plus important pour le charbon actif en poudre que pour la kaolinite. Ce phénomène est mieux perçu avec les concentrations initiales les plus élevées.

Au vu des résultats obtenus, pour les concentrations initiales ($C_0 = 30, 35$ et 40ppm), il apparaît de façon évidente que les deux supports n'adsorbent pas l'éthyle violet avec la même capacité. La kaolinite s'avère plus efficace et adsorbe plus de 96% de la concentration initiale et atteint la saturation, contrairement au charbon actif en poudre qui atteint la saturation avec un pourcentage d'adsorption qui ne franchit pas les 87% et ce pour les trois concentrations initiales les plus élevés. Ceci s'explique par l'occupation de tous les sites d'adsorption dans ce dernier.

Les résultats montrent donc, que le pouvoir adsorbant de la kaolinite est plus important que celui du charbon actif en poudre.

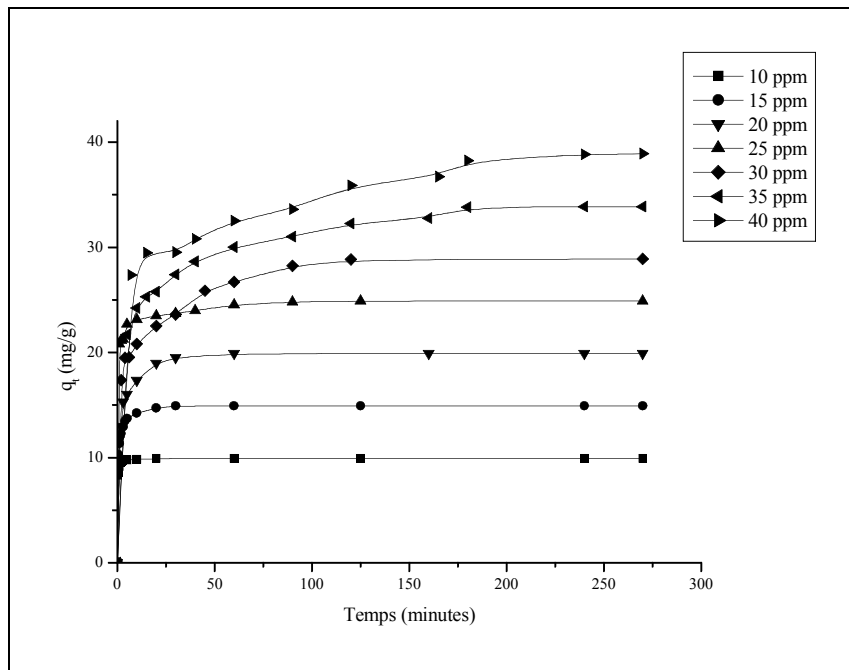


Figure III-3 : Influence de la concentration initiale de l'éthyle violet sur sa rétention en kaolinite, $r = 1\text{g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$

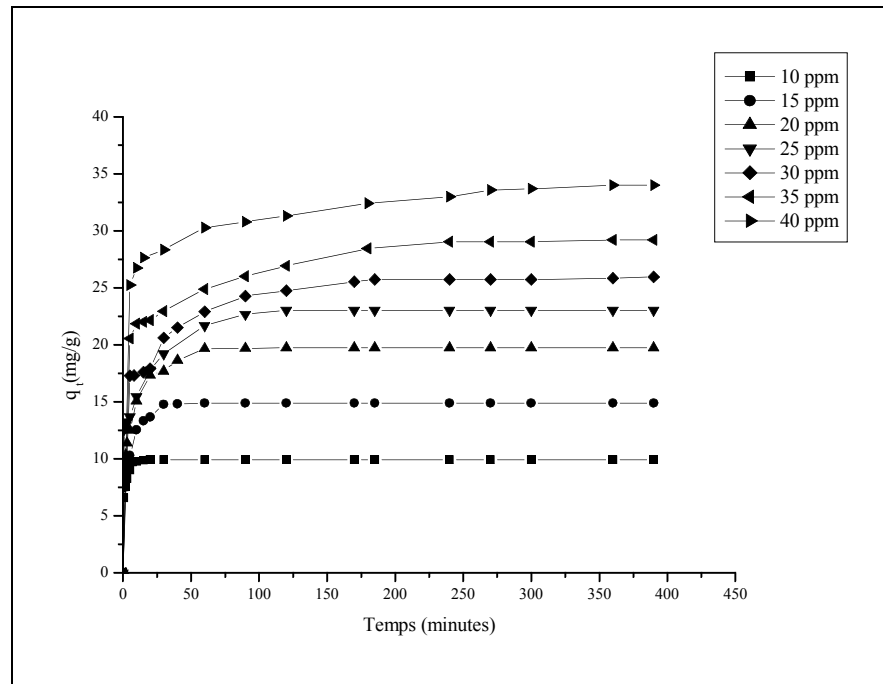


Figure III-4 : Influence de la concentration initiale de l'éthyle violet sur sa rétention en C.A.P., $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$

III.2.2- Influence du rapport S/L (dose d'adsorbant)

L'examen de l'influence du rapport S/L sur la capacité d'adsorption des deux adsorbants, a conduit à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration du colorant constante en solution.

Les résultats des figures III-9 et III-10, montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de l'éthyle violet. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des doses appliquées des deux adsorbants. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre (molécule-site) augmente également, conduisant à une meilleure rétention, Bellir K., (2002).

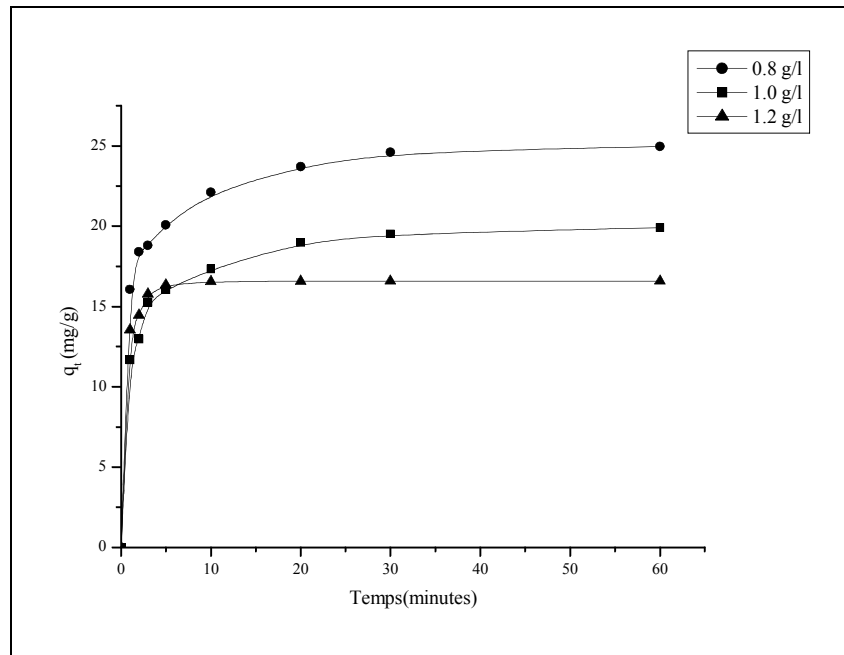


Figure III-5 : Influence du rapport S/L sur la rétention de l'éthyle violet par la kaolinite
 $[EV] = 20\text{ppm}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

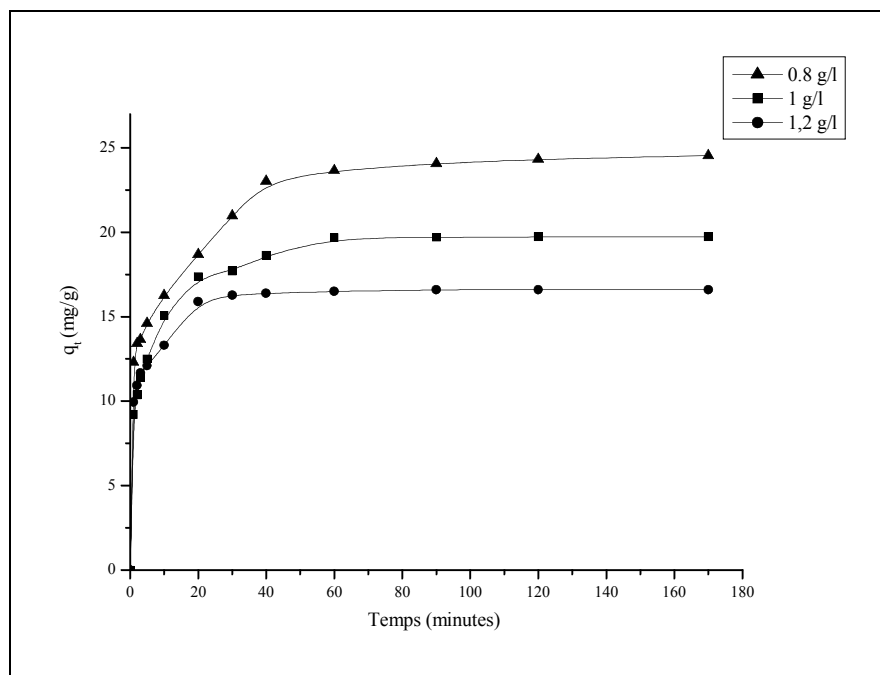


Figure III-6 : Influence du rapport S/L sur la rétention de l'éthyle violet par le C.A.P
 $[EV] = 20\text{ppm}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

III.2.3-Influence du pH

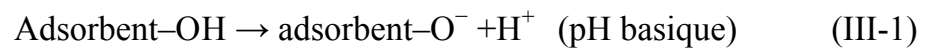
L'étude de l'influence du pH va se limiter en milieu basique, milieu qui n'a engendré aucune modification sur le spectre d'absorption de l'éthyle violet et donc aucun changement de structure du colorant. L'influence de ce paramètre a été étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par NaOH (3N) tout en gardant constante la concentration en substrat (20ppm).

D'après les (figures III-10 et III-11), l'élévation du pH du milieu provoque une simple augmentation de la quantité adsorbée de l'éthyle violet, elle est de 6% et 8% à pH = 9,10 et 11 dans la kaolinite, 24% et 26,4% à pH = 9 et 11 dans le charbon actif en poudre.

Il est à noter que, l'atténuation du palier de saturation est beaucoup plus rapide à pH basique qu'à pH naturel pour les deux supports. Ainsi :

- pour la kaolinite, elle passe de 60 minutes (pH naturel) à 15 et 8 minutes pour des pH égales à 9,10 et 11 respectivement.
- pour le charbon actif en poudre elle passe de 90 minutes (pH naturel) à 40 minutes pour les valeurs de pH 9 et 11.

Cette augmentation dans la capacité d'adsorption peut être expliquée par l'augmentation des sites négativement chargés à la surface des supports en raison de la perte des H⁺ de cette surface vers le milieu Eq(III-1), ce qui permet l'adsorption d'autre molécules du colorant cationique dans ces sites, M. Dogan, (2003) ; D.C.K. Ko, (2003) ; D. Ghosh, (2002). Ces résultats ont été observés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur la kaolinite, D. Ghosh, (2002).



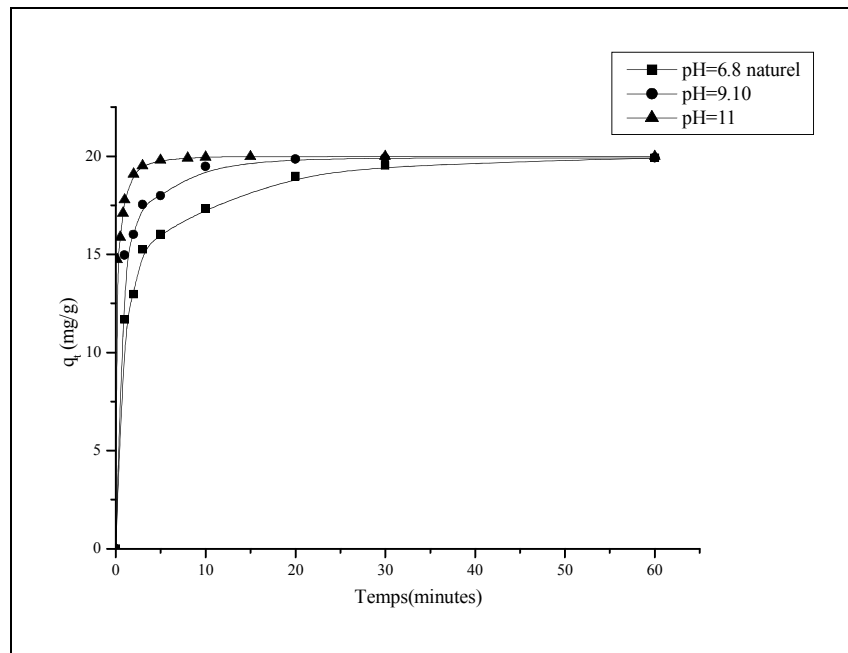


Figure III-7 : Influence du pH sur la rétention de l'éthyle violet par la kaolinite
 $[EV] = 20\text{ppm}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$

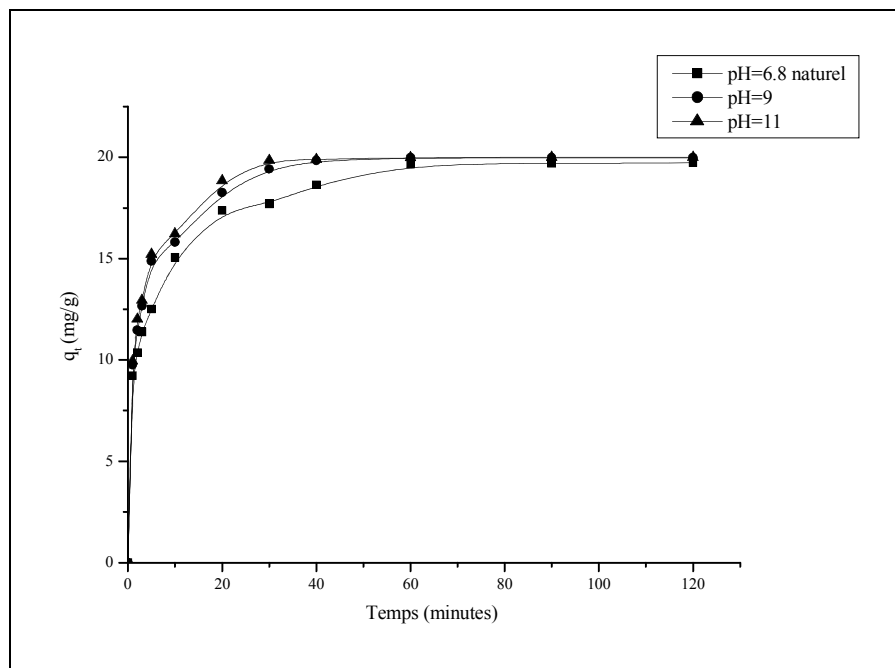


Figure III-8 : Influence du pH sur la rétention de l'éthyle violet par le C.A.P
 $[EV] = 20\text{ppm}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$

III.2-4-Influence de la vitesse d'agitation

Les résultats de la variation de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'éthyle violet par les deux adsorbants sont représentés sur les figures III-12 et III-13.

D'après les courbes des deux figures, on remarque que la capacité de rétention du colorant augmente légèrement avec la vitesse d'agitation, Cependant, il est à noter que la kaolinite présente un écart un peu plus grand entre les quantités adsorbées par rapport au charbon actif en poudre.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support (la turbulence), et par la diminution de l'épaisseur de couche de limite autour des particules d'adsorbants en raison d'augmentation du degré "ofmixing". Weber et DiGiano, (1996), favorisant ainsi le processus d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ho *et al*, (2001) pour l'adsorption des colorants sur de l'argile activé.

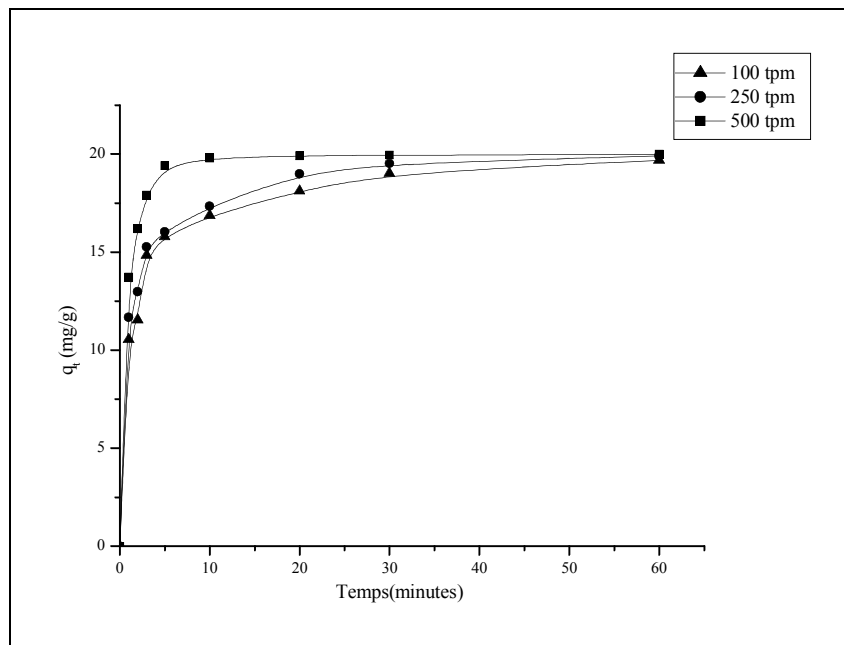


Figure III-9 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'éthyle violet par la kaolinite, $[EV] = 20ppm$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre.

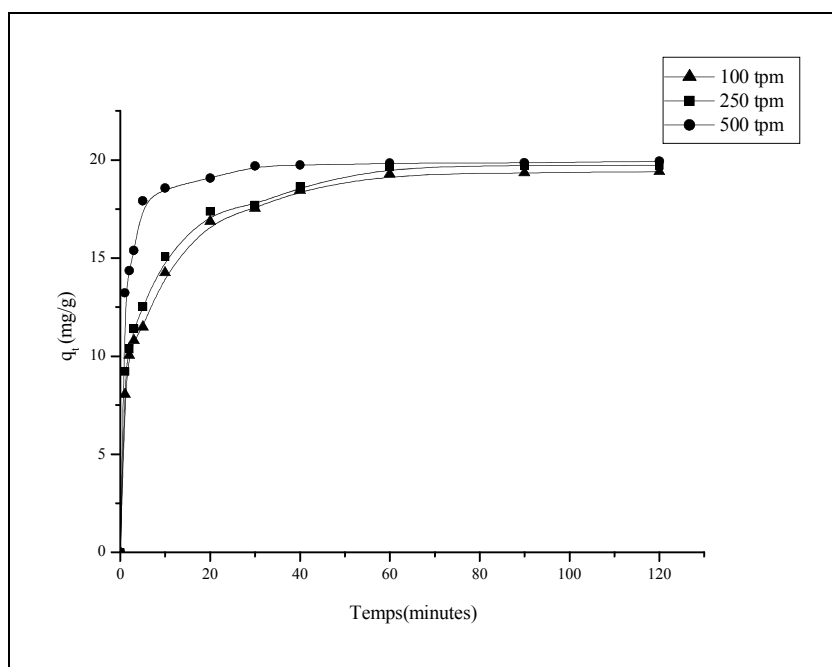


Figure III-10 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'éthyle violet par le C.A.P., $[EV] = 20\text{ppm}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre.

III.2-5-Influence des sels

Dans le but de mieux comprendre l'impact des sels sur le processus de rétention de l'éthyle violet sur les deux adsorbants, des expériences ont été effectuées, en mélangeant le colorant à des sels cations monovalents (NaCl , Na_2SO_4 et NaHCO_3) et bivalents ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Outre cela, il convient de mentionner, que des études thermiques doivent être menées sur ces mélanges. Cela consiste, à suivre en fonction du temps et en absence de support, leur évolution, afin de pouvoir déceler d'éventuelles interactions.

-a) Sels monovalents :

Des expériences préliminaires ont été conduites sur des mélanges constitués par des sels de cations monovalents (NaCl , Na_2SO_4 et NaHCO_3) avec une concentration de 10^{-1} M et 10^{-5} M) et de l'éthyle violet (20ppm) pour un temps de réaction de 120 minutes et en l'absence des supports. D'après les résultats obtenus, nous avons constaté aucune variation significative de la densité optique (figures III-13, III-14, III-15, III-16 et III-18), sauf pour $[\text{NaHCO}_3] = 10^{-1}$ M (figure III-17). Où une baisse de l'ordre de 24,4% de l'absorbance a été enregistrée. Ainsi pour les doses des trois sels (10^{-5} M), on peut conclure l'absence d'interaction susceptible de mener à des modifications de structure de notre colorant.

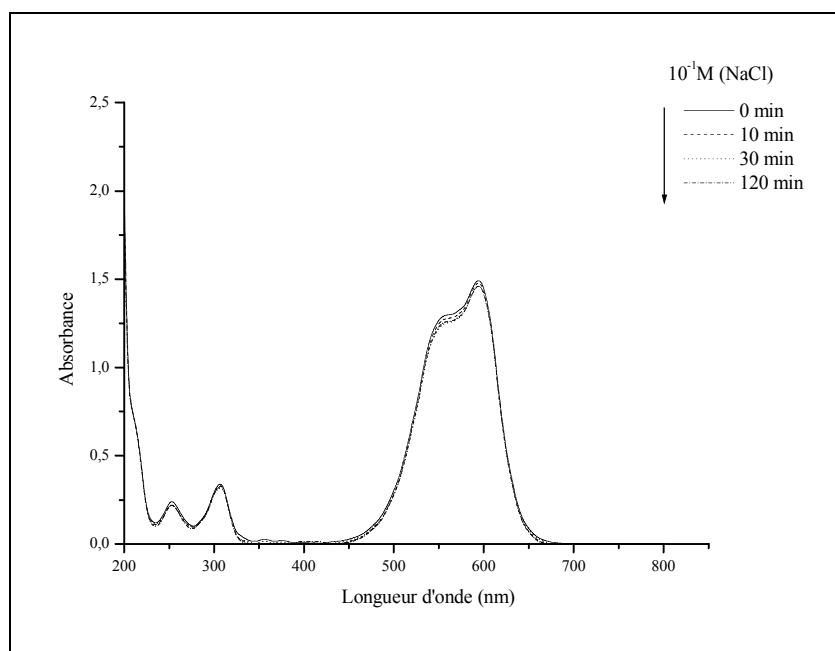


Figure III-11 : Evolution thermique du mélange : NaCl ($10^{-1}M$) + l'éthyle violet (20 ppm) en fonction du temps.

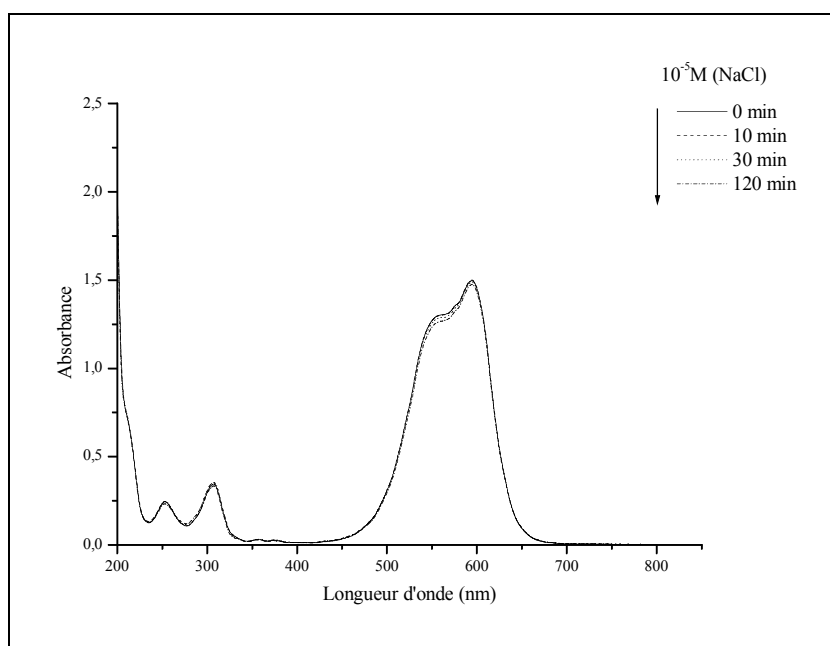


Figure III-12 : Evolution thermique du mélange : NaCl ($10^{-5}M$) + l'éthyle violet (20 ppm) en fonction du temps.

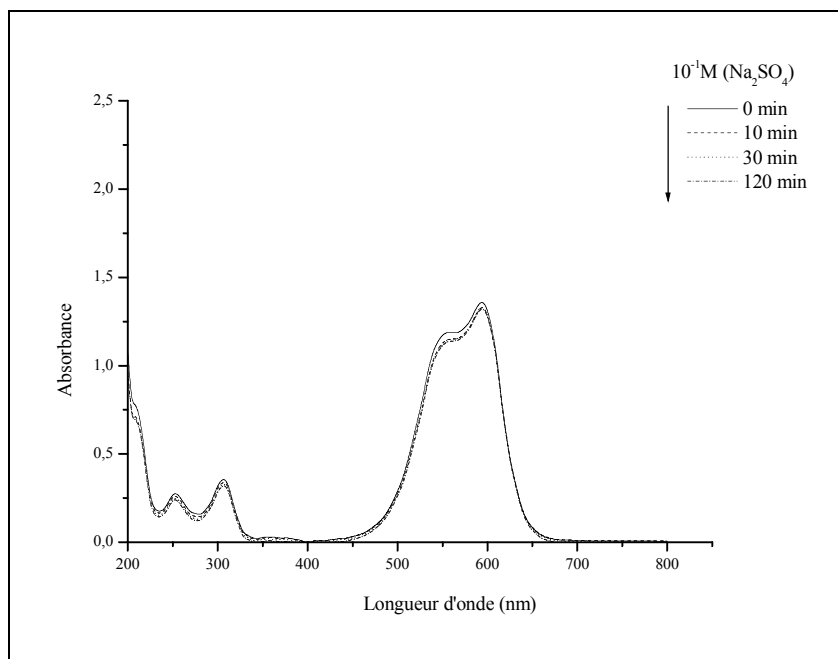


Figure III-13 : Evolution thermique du mélange : Na_2SO_4 (10^{-1}M) + l'éthyle violet (20 ppm) en fonction du temps

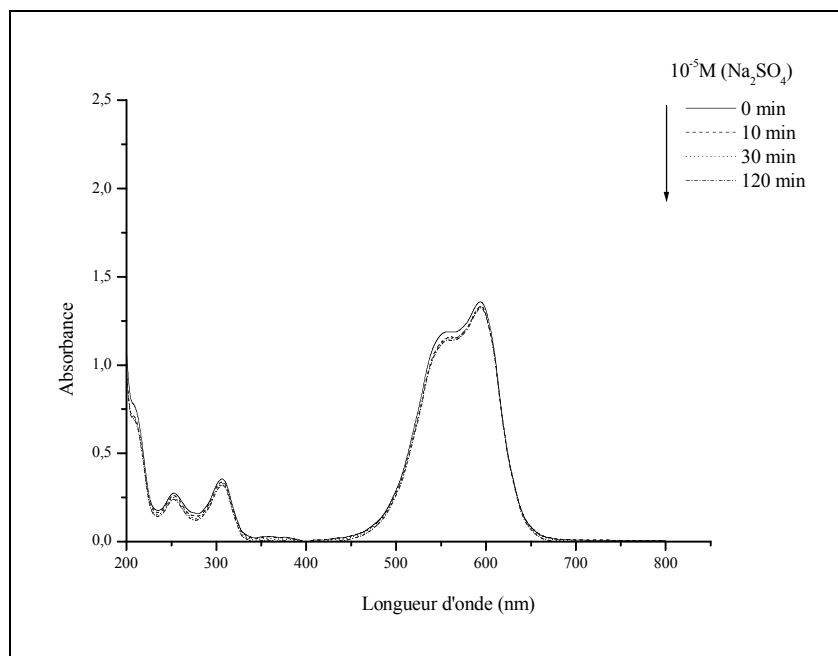


Figure III-14 : Evolution thermique du mélange : Na_2SO_4 (10^{-5}M) + l'éthyle violet (20 ppm) en fonction du temps

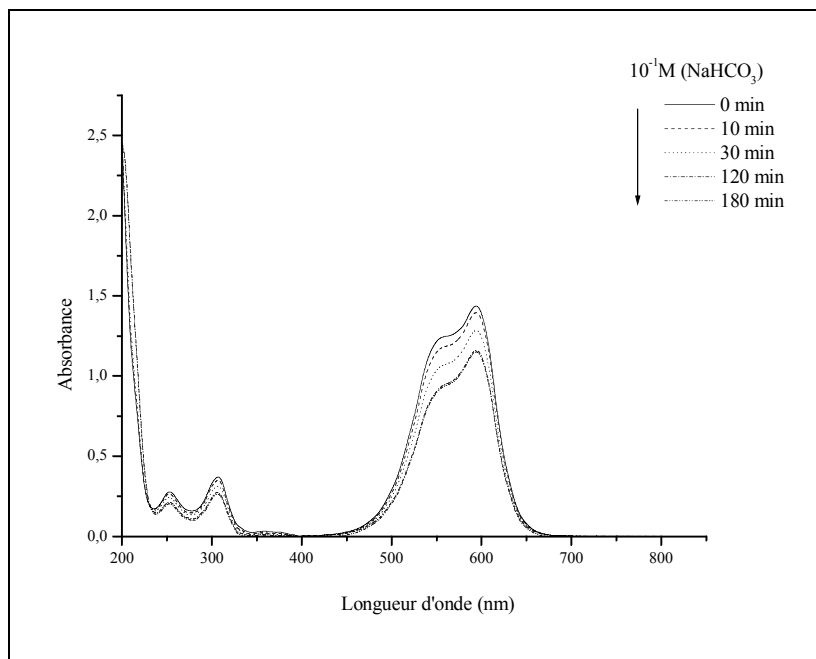


Figure III-15 : Evolution thermique du mélange : NaHCO_3 (10^{-1}M) + l'éthyle violet (20 ppm) en fonction du temps.

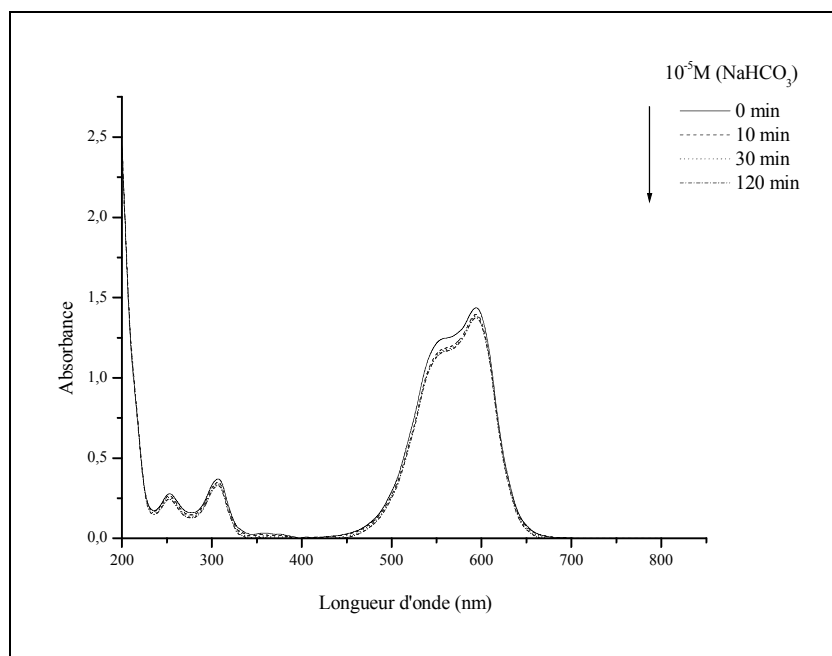


Figure III-16 : Evolution thermique du mélange : NaHCO_3 (10^{-5}M) + l'éthyle violet (20 ppm) en fonction du temps

Concernant l'adsorption, les résultats présentés dans les figures III-19 et III-20 ont montré que l'influence de ces sels avec des concentrations de ($10^{-5}M$), est pratiquement insignifiante tant sur la vitesse que sur la capacité maximale d'adsorption et ceux dans les deux adsorbants.

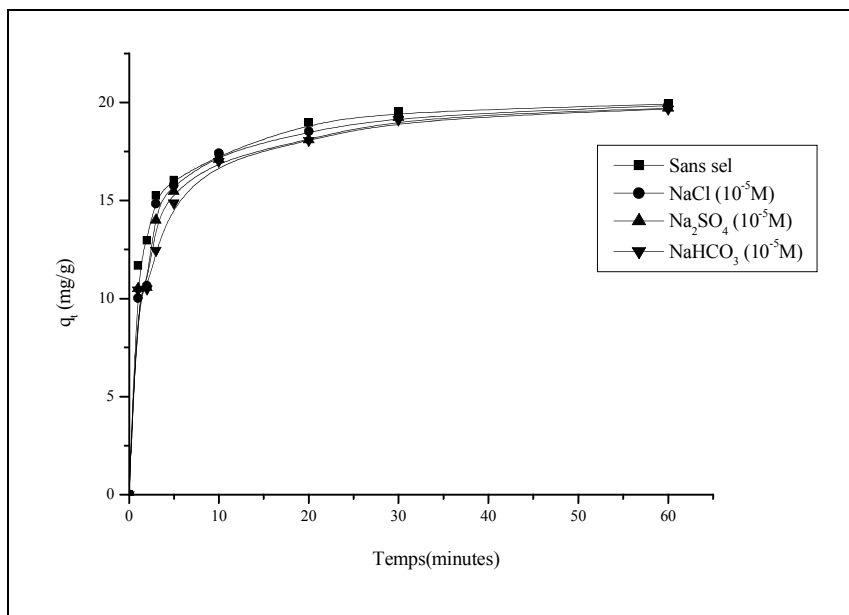


Figure III-17 : Influence des sels monovalents [$10^{-5}M$] sur l'adsorption de l'éthyle violet sur la kaolinite, $[EV] = 20ppm$; $T^{\circ} = 22^{\circ}C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

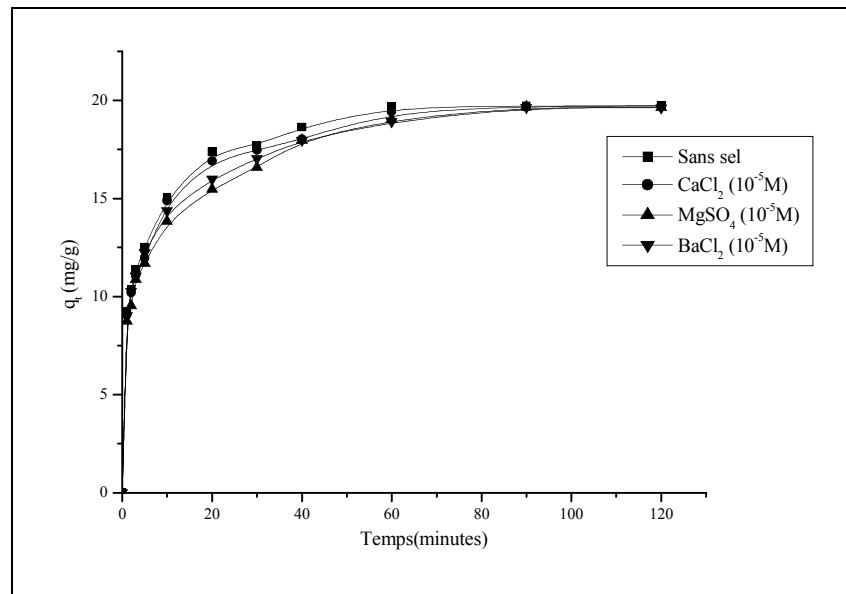


Figure III-18 : Influence des sels monovalents [10^{-5} M] sur l'adsorption de l'éthyle violet sur le C.A.P., [EV] = 20ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

-b) Sels bivalents :

Dans ces expériences, nous avons également cherché à savoir si des variations de la D.O pourraient se produire, lors des mélanges effectués entre le colorant et chacun des sels, à savoir $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ et $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 10^{-1} M et 10^{-5} M pendant un temps de 180 minutes pour les concentration (10^{-1} M) et 120 minutes pour (10^{-5} M). Dans ces conditions, nous avons observé des chutes de la D.O pour :

- $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ où elle a baissé de 1,523 à 1,330 pour 10^{-1} M (figure III-21) et de 1,523 à 1,479 pour 10^{-5} M (figure III-22).
- $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ où elle a diminué de 1,523 à 1,275 pour 10^{-1} M (figure III-23) et de 1,523 à 1,465 pour 10^{-5} M (figure III-24).
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ où elle a subi une décroissance de 1,523 à 1,039 pour 10^{-1} M (figure III-25) et de 1,523 à 1,435 pour 10^{-5} M (figure III-26).

Comme on peut le constater pour les concentrations de (10^{-5} M), la chute de la D.O est non significative.

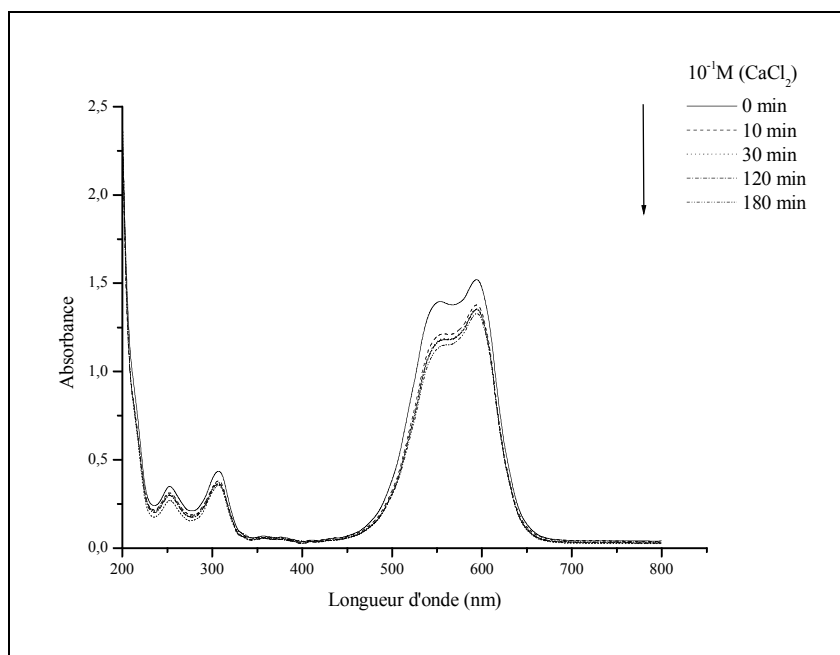


Figure III-19 : Evolution thermique du mélange : $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ($10^{-1} M$) + l'éthyle violet (20ppm) en fonction du temps

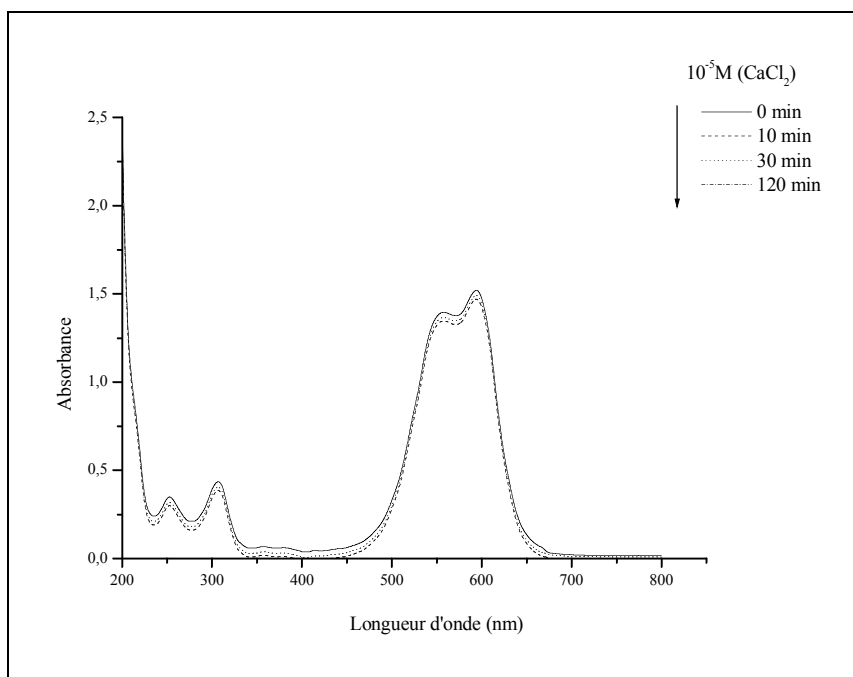


Figure III-20 : Evolution thermique du mélange : $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ($10^{-5} M$) + l'éthyle violet (20ppm) en fonction du temps

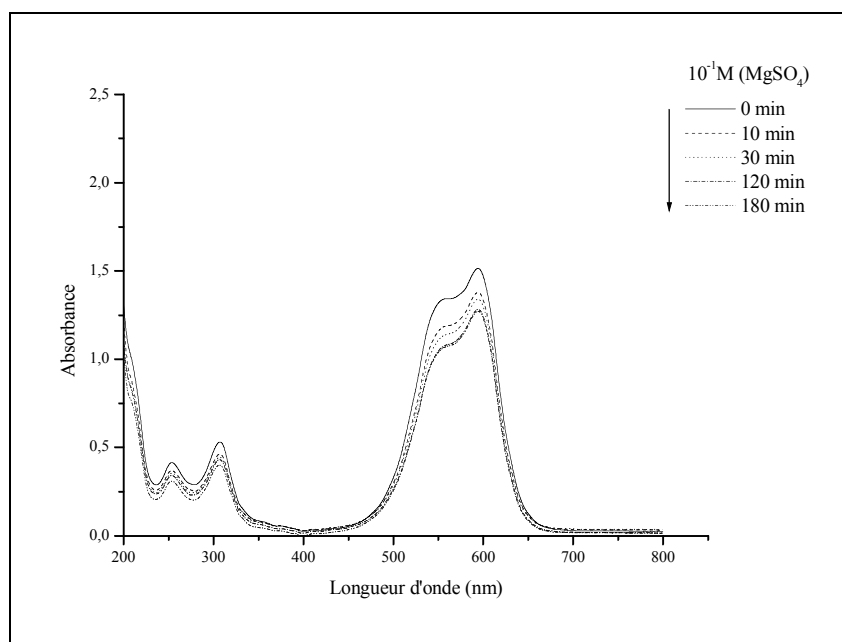


Figure III-21 : Evolution thermique du mélange : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10^{-1} M) + l'éthyle violet (20ppm) en fonction du temps

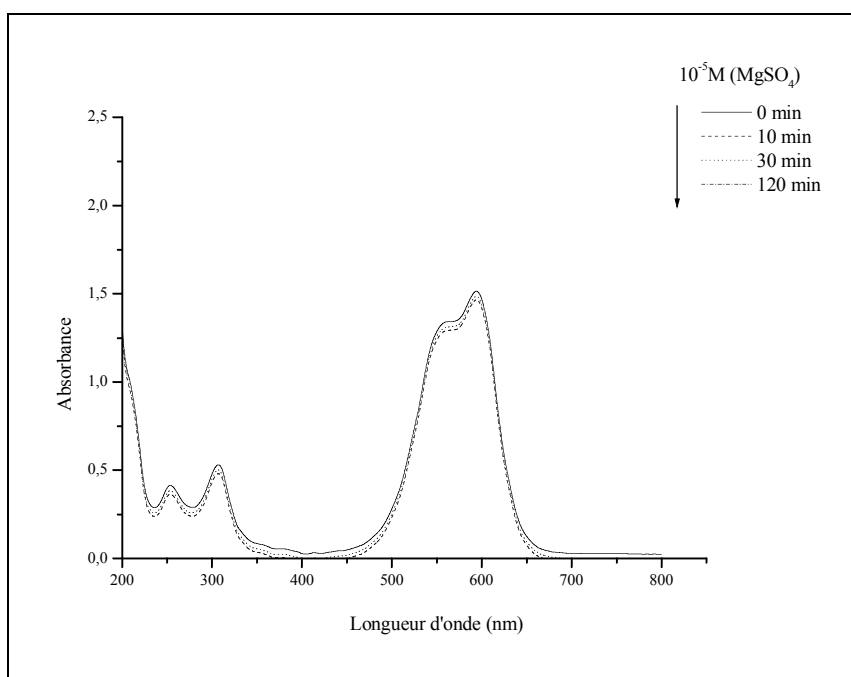


Figure III-22 : Evolution thermique du mélange : $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10^{-5} M) + l'éthyle violet (20ppm) en fonction du temps

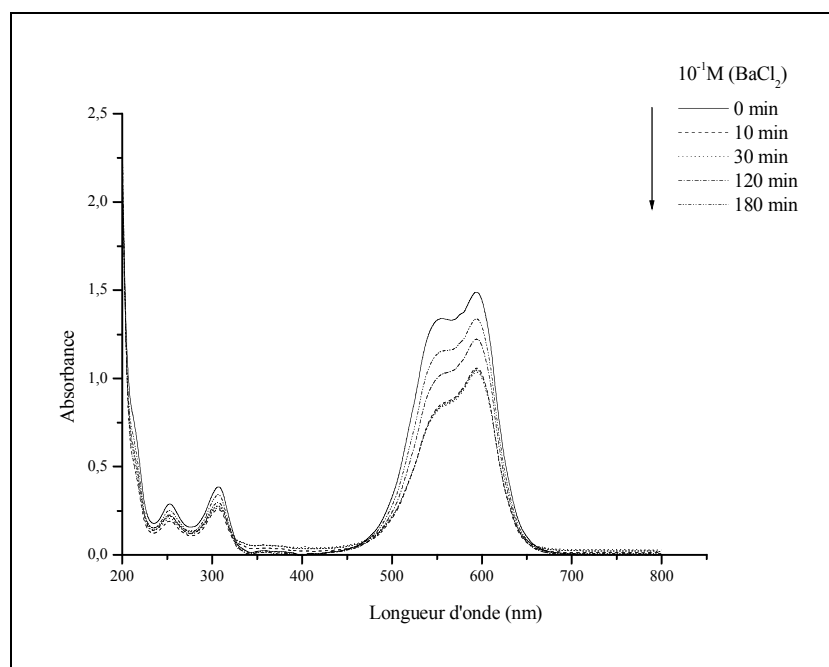


Figure III-23 : Evolution thermique du mélange : $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($10^{-1} M$) + l'éthyle violet (20ppm) en fonction du temps

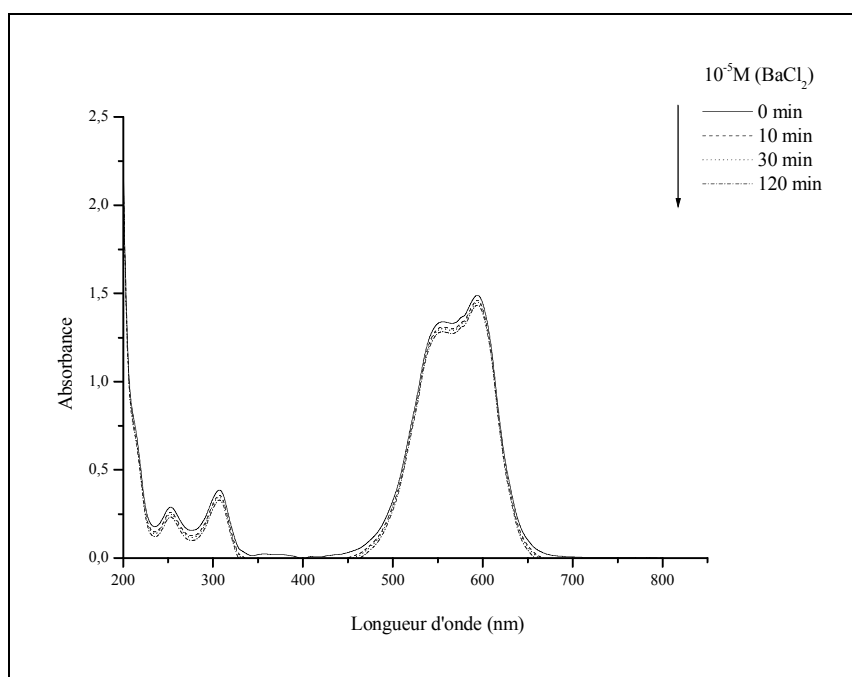


Figure III-24 : Evolution thermique du mélange : $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($10^{-5} M$) + l'éthyle violet (20ppm) en fonction du temps

Comme pour les sels monovalents, les sels bivalents ont montré que l'influence est pratiquement insignifiante tant sur la vitesse que sur la capacité maximale d'adsorption et ce dans les deux adsorbants kaolinite et charbon actif en poudre (figure III-27 et III-28). Ce qui montre l'absence de compétitivité entre le substrat et les sels pour l'occupation des sites des supports (kaolinite et charbon actif en poudre).

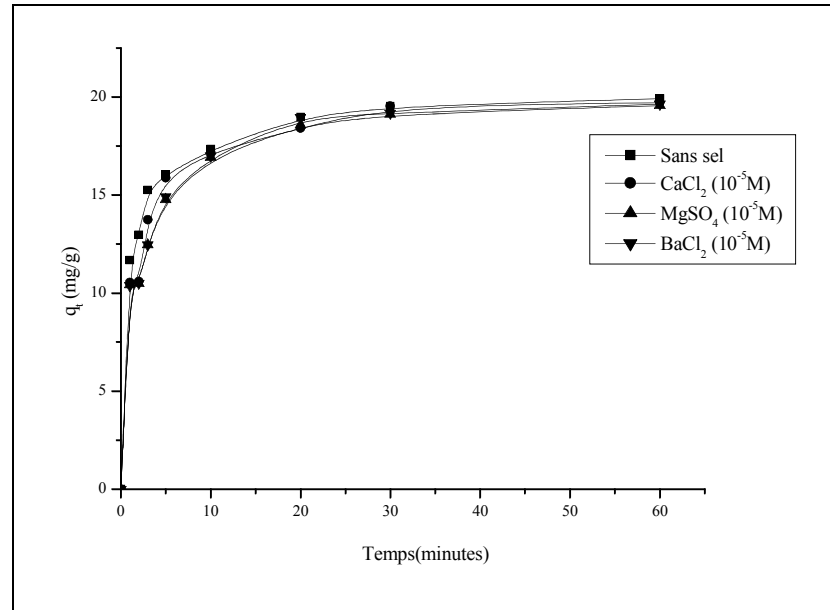


Figure III-25: Influence des sels bivalents [$10^{-5} M$] sur l'adsorption de l'éthyle violet sur la kaolinite, $[EV] = 20 ppm$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

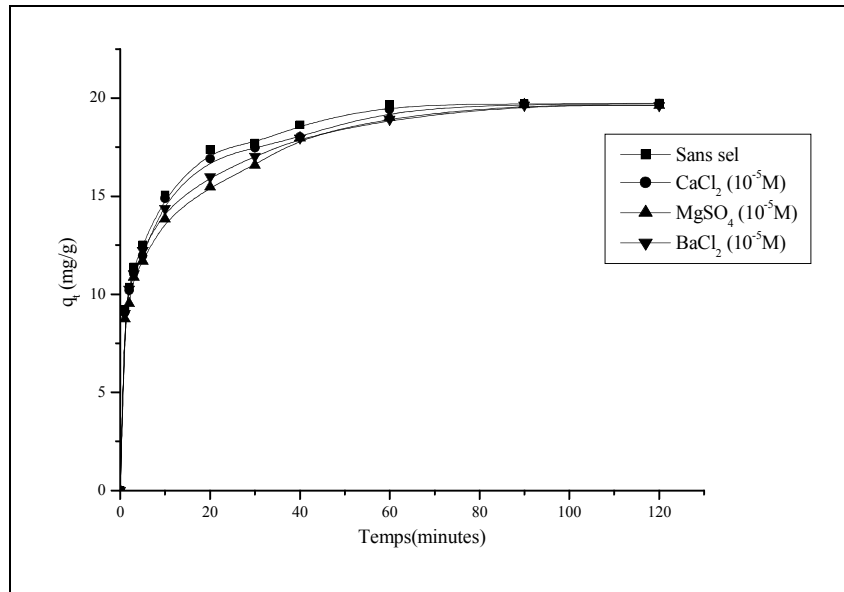


Figure III-26 : Influence des sels bivalents [$10^{-5} M$] sur l'adsorption de l'éthyle violet sur le C.A.P., $[EV] = 20ppm$; $T^{\circ} = 22^{\circ}C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

III.3-Etude de la cinétique de rétention

Le processus de rétention de l'éthyle violet sur les deux supports (Argile et C.A.P) peut être décrit par relation cinétique générale du type :

$$\frac{dq}{dt} = k.(q_e - q_t)^n$$

Et selon un ordre expérimental bien établi, principalement 1 ou 2 (en rapport avec le domaine des concentrations utilisées).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption au temps t.

n : Ordre de la réaction.

k : représente la constante de vitesse.

Deux hypothèses ont été formulées pour la détermination de l'ordre de la cinétique. Ainsi :

- Si la cinétique est du premier ordre, elle sera exprimée par la relation suivante, Wu *et al*, (2001) ; Sakar *et al*, (1999) ; Gupta *et al*, (1990) ; Senthilkumaar *et al*, (2006) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (\text{III-2})$$

Avec k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du premier ordre.

q_t : la capacité d'adsorption au temps t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Après intégration et application des conditions initiales, l'équation (III-2) devient :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln } q_e - k_1 t \quad (\text{III-3})$$

Cette relation doit être vérifiée chaque fois que la cinétique est du premier ordre.

- Si la cinétique est du deuxième ordre, l'équation représentative de cette dernière est la suivante, Senthilkumaar *et al*, (2006) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III-4})$$

k_2 : représente la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du deuxième ordre.

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III-5})$$

Ainsi, afin de vérifier l'ordre quelconque d'une cinétique d'adsorption, il suffit de rapporter sur des graphiques les allures représentatives des équations (III-3) et (III-5).

Les résultats expérimentaux sont reportés dans les figures (III-29 et III-30) pour la kaolinite et dans les figures (III-31 et III-32) pour le charbon actif en poudre. Les valeurs des constantes cinétiques de chaque modèle (k_1 et k_2) pour les deux supports et l'écart

entre les capacités d'adsorptions à l'équilibre (Δq_e) sont rassemblées dans les tableaux (III-2 et III-3).

(Δq_e) est donnée par la relation :

$$\Delta q_e = |q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{cal})}| \quad (\text{III-6})$$

$q_{e(\text{exp})}$: capacité d'adsorption obtenu expérimentalement.

$q_{e(\text{cal})}$: capacité d'adsorption théorique déduite à partir des relations des cinétique 1^{er} et 2^{ème} ordre.

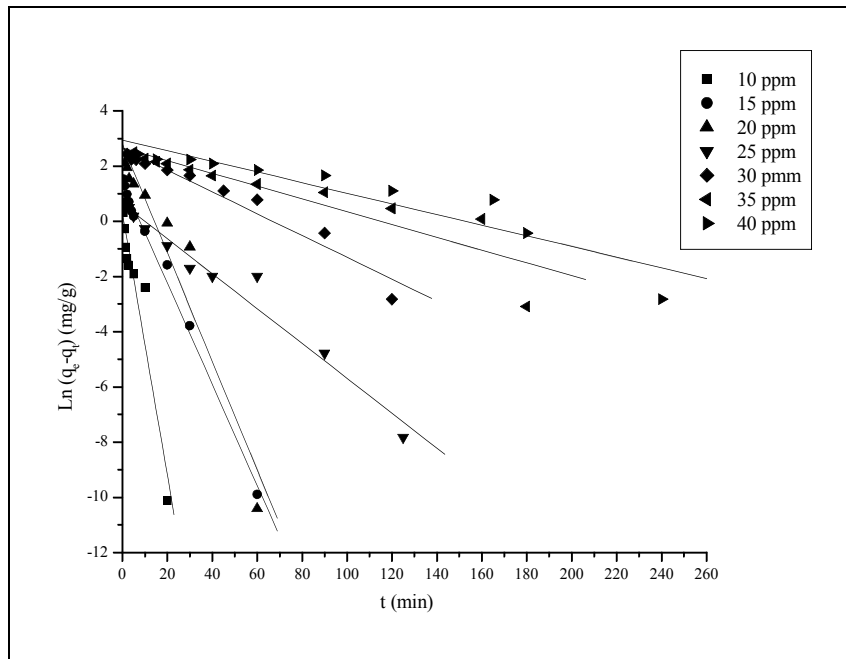


Figure III-27 : Rétention de l'éthyle violet sur la kaolinite : cinétique du 1^{er} ordre
 $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

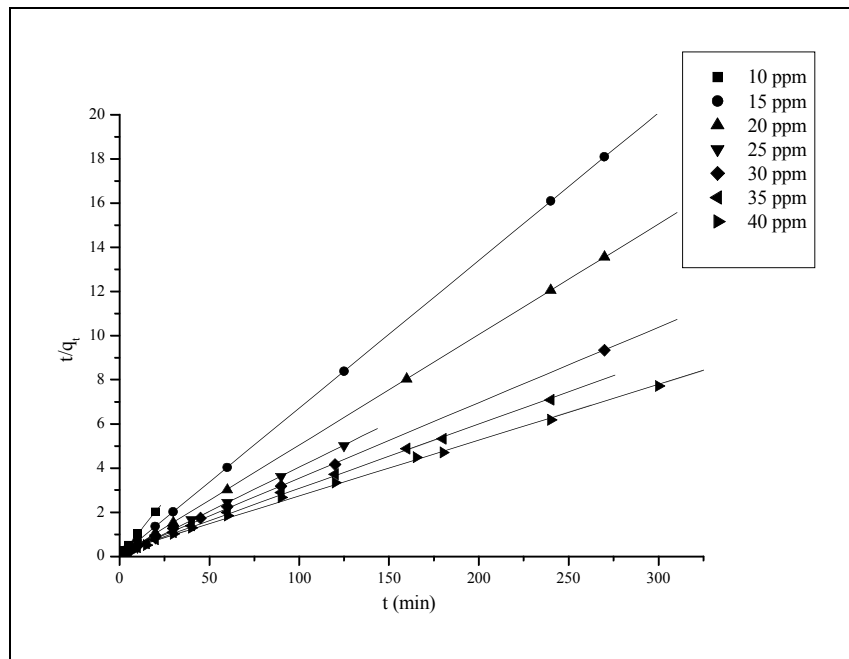


Figure III-28 : Rétention de l'éthyle violet sur la kaolinite : cinétique du 2^{ème} ordre
 $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min.}$

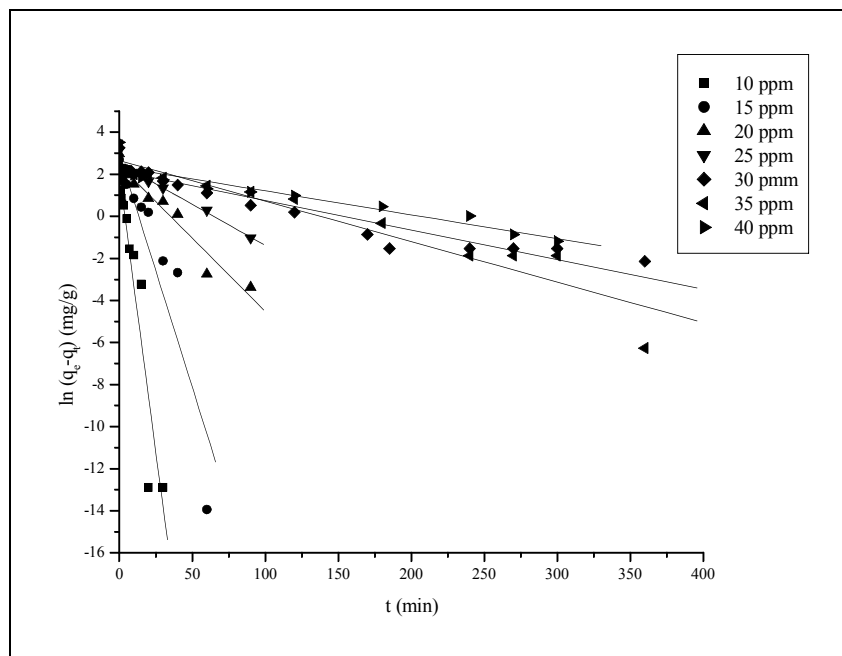


Figure III-29 : Rétention de l'éthyle violet sur le C.A.P : cinétique du 1^{er} ordre
 $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min.}$

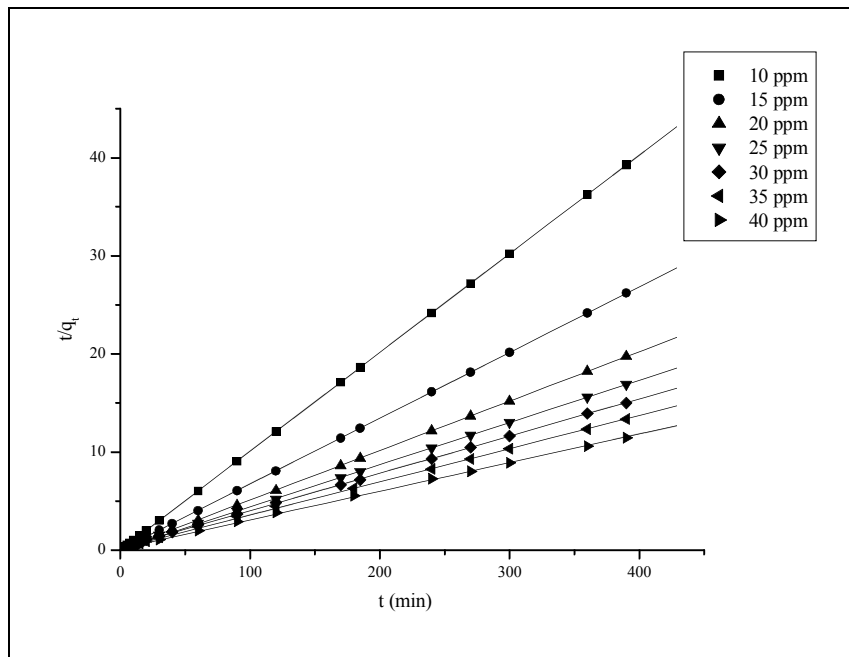


Figure III-30 : Rétention de l'éthyle violet sur le C.A.P : cinétique du 2^{ème} ordre
 $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min.}$

Tableau III-2 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 de l'éthyle violet sur la kaolinite et le charbon actif en poudre.

Support	Cinétique 1 ^{er} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Δq
Kaolinite	10	9,909	1,315	0,475	0,921	8,594
	15	14,920	4,166	0,183	0,991	10,754
	20	19,915	16,162	0,196	0,925	3,753
	25	24,899	1,879	0,063	0,969	23,020
	30	28,898	14,118	0,039	0,948	14,780
	35	33,855	14,340	0,023	0,824	19,515
	40	38,898	18,970	0,019	0,870	19,928
C.A.P	10	9,932	7,127	0,526	0,891	2,805
	15	14,886	19,163	0,221	0,858	4,277
	20	19,735	11,580	0,069	0,955	8,155
	25	23,050	12,490	0,039	0,963	10,56
	30	25,966	8,670	0,014	0,911	17,296
	35	29,188	14,367	0,019	0,907	14,821
	40	34,009	10,464	0,011	0,896	23,545

Tableau III-3 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 de l'éthyle violet sur la kaolinite et le charbon actif en poudre.

Support	Cinétique 2 ^{ème} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	Δq
Kaolinite	10	9,909	9,923	1,706	0,999	0,014
	15	14,920	14,940	0,222	0,999	0,020
	20	19,915	19,988	0,059	0,999	0,073
	25	24,899	24,925	0,058	0,999	0,441
	30	28,898	29,239	0,0095	0,999	0,341
	35	33,855	34,281	0,0052	0,999	0,426
	40	38,898	39,541	0,0030	0,999	0,643
C.A.P	10	9,932	9,940	2,122	0,999	0,008
	15	14,886	14,940	3,952	0,999	0,054
	20	19,735	20	3,268	0,999	0,265
	25	23,050	23,310	2,828	0,999	0,260
	30	25,966	27,020	2,710	0,999	1,360
	35	29,188	29,673	2,122	0,999	0,485
	40	34,009	34,246	2,515	0,999	0,237

Les résultats montrent que le processus d'adsorption de l'éthyle violet sur ces deux supports est bien décrit par une cinétique d'ordre 2, étant donné que les coefficients de corrélation R² obtenus sont plus proches de 1 et les différents écarts Δq_e sont les plus faibles (les q_e calculés à partir de l'équation cinétique 2^{ème} ordre sont bien conformes avec celles obtenues expérimentalement).

Concernant le processus de diffusion des molécules de ce substrat dans les pores des deux supports, celui-ci pourrait être étudié simplement par l'équation mathématique de Webere-Morris, Weber *et al*, (1963) :

$$q_t = k_{pi} \cdot \sqrt{t} \quad \text{(III-7)}$$

Nous rappelons que q_t est la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg.g^{-1}), t le temps (min) et k_i la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0,5}$). Les résultats de la représentation de $q_t = f(t^{1/2})$ sont représentés sur les figures (III-33 et III-34). Ainsi en se référant à ces figures, on observe trois phases :

- une première phase qui correspond à une diffusion rapide des molécules de substrat à travers la texture des deux adsorbants la kaolinite et le charbon actif en poudre. Son évolution, au cours du temps, est linéaire et suit dans ces conditions une fonction du type " $Y = A.X$ " où A désignant la pente n'est rien d'autre que la constante de diffusion intraparticulaire qui croît avec l'augmentation de la concentration initiale.
- une deuxième phase qui montre le ralentissement de la vitesse de diffusion au fur et à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores des adsorbants, la durée de cette phase varie en fonction de la concentration du substrat, elle augmente en même temps que cette dernière .
- une troisième phase constituée de paliers et qui indique, en conséquence, que la couche limite s'est fixée sur les supports. Une valeur de celle-ci est obtenue en extrapolant par rapport à l'ordonnée q_t . On constate qu'elle augmente en même temps la concentration du substrat et qu'elle correspond pratiquement à chaque concentration initiale utilisée en colorant pour les deux supports (tableau III-33).

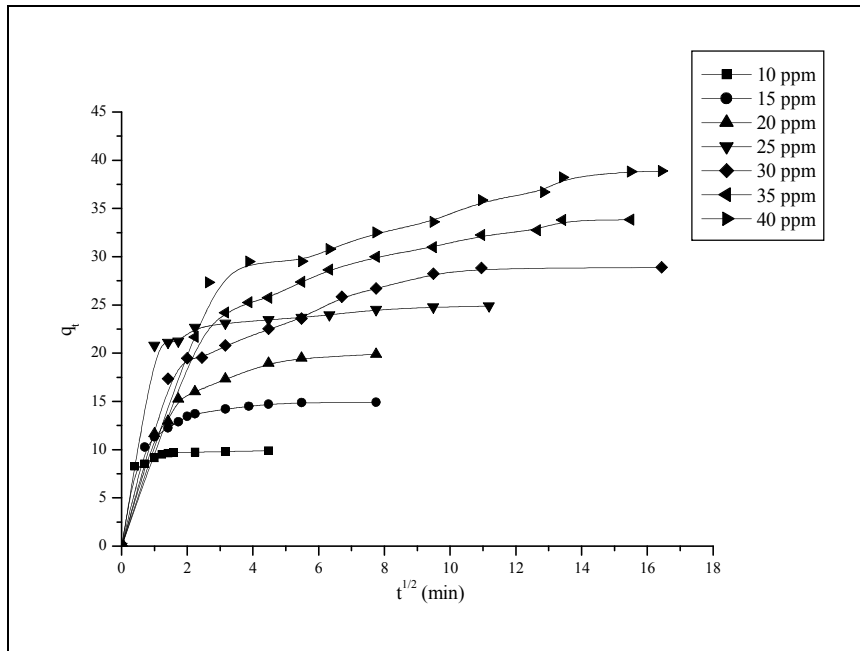


Figure III-31 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion de l'éthyle violet dans les pores de la kaolinite, $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$.

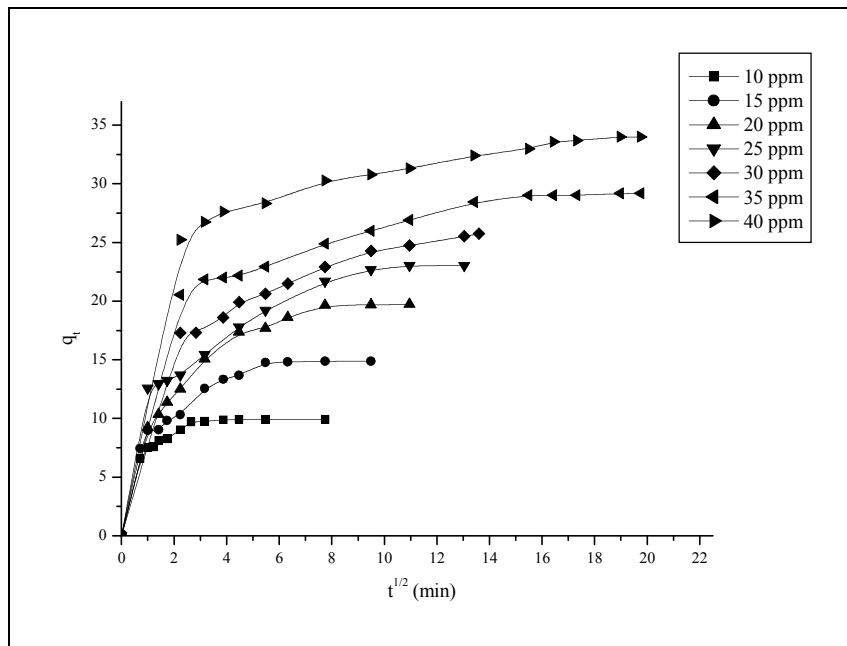


Figure III-32 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion de l'éthyle violet dans les pores du C.A.P., $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$

Tableau III-4 : Constantes de diffusion intraparticulaire (k_{pl}) et valeurs limites de la diffusion (C_{lim}) de l'éthyle violet.

Supporte	Concentration du colorant (ppm)	k_{pl} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2	C_{lim} ($mg.g^{-1}$)
Kaolinite	10	4,944	0,622	9,909
	15	5,361	0,763	14,920
	20	5,658	0,849	19,915
	25	7,717	0,689	24,899
	30	9,282	0,950	28,898
	35	9,697	0,999	33,855
	40	10,342	0,999	38,898
C.A.P	10	4,6577	0,857	9,932
	15	4,9672	0,870	14,886
	20	5,67652	0,933	19,735
	25	7,68122	0,880	23,050
	30	7,73027	0,999	25,748
	35	9,18958	0,999	29,188
	40	11,28561	0,999	34,009

III.4-Etude des isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour chacun des deux supports utilisés.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant dans une partie de ce chapitre, nous nous intéresserons aux modèles de Langmuir, Freundlich, Elovich, Dubinin- Radushkevich et Temkin.

Le traitement des résultats expérimentaux a été réalisé dans un premier temps avec les différentes équations linéarisées (figures III-35, III-36, III-37, III-38 et III-39) afin de déterminer les constantes, et dans un deuxième temps, les isothermes ont été reconstituées à partir des valeurs ainsi déterminées. A titre de vérification (figure III-40 et III-41), la reconstitution de l'isotherme d'Elovich n'a pas été représentée parce que les variables q_e et C_e n'ont pu être séparées et un traitement mathématique complexe est nécessaire pour leur séparation.

Les résultats des paramètres caractérisant chaque modèle pour les deux supports sont résumés dans les tableaux III-5 et III-6.

La linéarisation des équations de Langmuir et Elovich a permis d'obtenir la capacité d'adsorption maximale q_m et les différentes constantes de l'équilibre adsorbant- adsorbant, Ferrandon *et al*, (1995). Le modèle de Langmuir a été plus satisfaisant par rapport à celui d'Elovich pour la description du processus d'adsorption du substrat sur les deux supports, car les coefficients de corrélation R^2 sont les plus proches de 1. De ce fait, la détermination de q_m est mauvaise pour le modèle d'Elovich, signifiant que l'hypothèse de recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de concentration étudié, Ferrandon *et al*, (1995). La valeur de q_m obtenue à partir de l'équation de Langmuir est pratiquement la même que la valeur expérimentale (palier de la courbe $q_e = f(C_e)$) pour nos deux supports. Ce qui signifie que l'adsorption se produit sur une monocouche de surface homogène sans aucune interaction entre les molécules adsorbées, Bulut, Y. *et al*, (2006). (tableaux III-5 et III-6).

Le modèle de Dubinin- Radushkevich a permis de déterminer k_{D-B} qui est une constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption et q_m la capacité d'adsorption maximale, A.S. Ozacan *et al* (2005), le coefficient de corrélation obtenu pour les deux adsorbants est ($0,929 < R^2 < 0,939$) est moins bon comparativement à celui de Langmuir. Cependant les valeurs de q_m obtenues pour les deux supports à partir de la linéarisation de ce modèle sont acceptables.

La linéarisation que l'on a obtenue avec l'équation de Freundlich a conduit à un coefficient de corrélation R^2 égale à 0,941 pour la kaolinite et à 0,946 pour le charbon actif en poudre, Les valeurs de l'exposant $1/n$ sont inférieures à l'unité, elles sont de 0,093 et 0,148 pour la kaolinite et le charbon actif en poudre respectivement. D'après la classification proposée par Gilles *et al*, (1960), les isothermes obtenues pour ces derniers adsorbants sont de type L ($1/n < 1$), type caractéristique de l'adsorbant microporeux (rayon des pores $< 20\text{Å}$) dans le cas du charbon, cela signifie, donc, une diminution des sites d'adsorption disponibles, quand la concentration de la solution augmente. L'adsorption semble être de type monomoléculaire, le support est saturé lors du remplissage de la monocouche. Il aura donc de faibles interactions à la surface des deux adsorbants, comme l'ont signalé Avom *et al*, (2001), avec d'autres composés organiques.

Par ailleurs, la constante k_f traduit la capacité d'adsorption d'un polluant considéré par le solide, Monarrez, (2004). La valeur de k_f est directement proportionnelle à la quantité en polluant adsorbée. Autrement dit, plus la valeur de k_f est élevée plus la quantité retenue est importante. Dans notre cas, les valeurs de k_f sont de 26,205 pour la kaolinite et 21,951 pour le charbon actif en poudre. Ainsi on peut dire que la capacité d'adsorption de la kaolinite est supérieure à celle du charbon.

Le tracé de l'équation de Temkin a été effectué en introduisant la valeur de q_m définie précédemment (Langmuir), la variation d'énergie d'adsorption ΔQ obtenue à partir de cette équation est positive quel que soit le support étudié (+30,238 kJ/mg pour la kaolinite et +21,626 kJ/mg pour le charbon). Ce qui signifie que la réaction d'adsorption est endothermique (substitution d'une ou de plusieurs molécules de H_2O par une molécule du substrat). Ferrandon *et al*, (1995).

Les résultats obtenus permettent de conclure que l'adsorption de l'éthyle violet sur les deux adsorbants est mieux décrite par le modèle de Langmuir comparativement à ceux de Freundlich, Elovich et Dubinin- Radushkevich.

Notons que la représentation d'Elovich ne conduit pas à une détermination correcte de q_m pour les deux supports étudiés.

Les valeurs de q_m déterminées à partir de l'équation de Langmuir sont utilisées dans l'équation de Temkin qui donne la variation d'énergie d'interaction ΔQ avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,98$) pour les deux adsorbants.

Enfin, le tracé théorique des isothermes permet de contrôler la qualité du modèle et d'effectuer des prévisions de l'adsorption notamment en milieu très dilué où les mesures sont souvent délicates et entachées d'erreur.

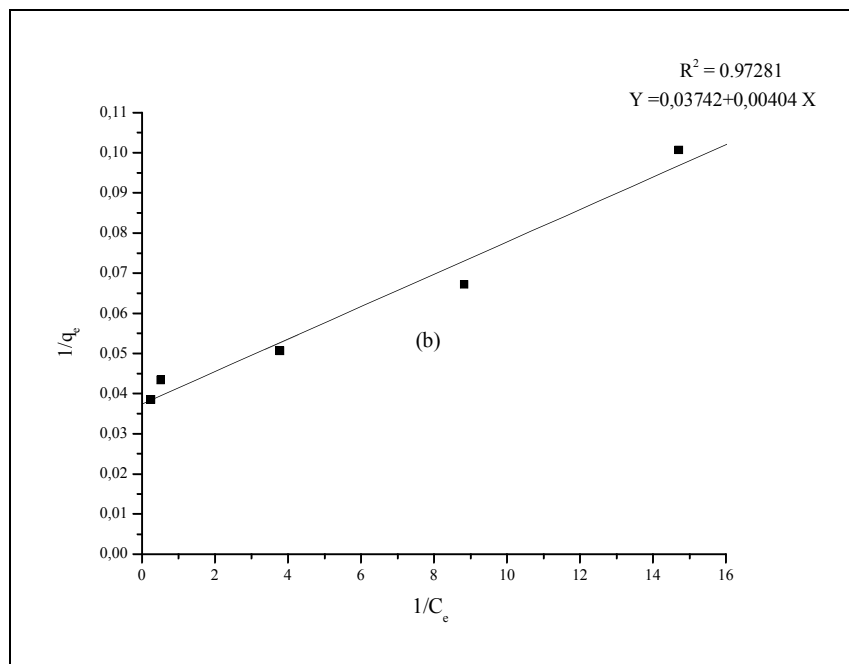
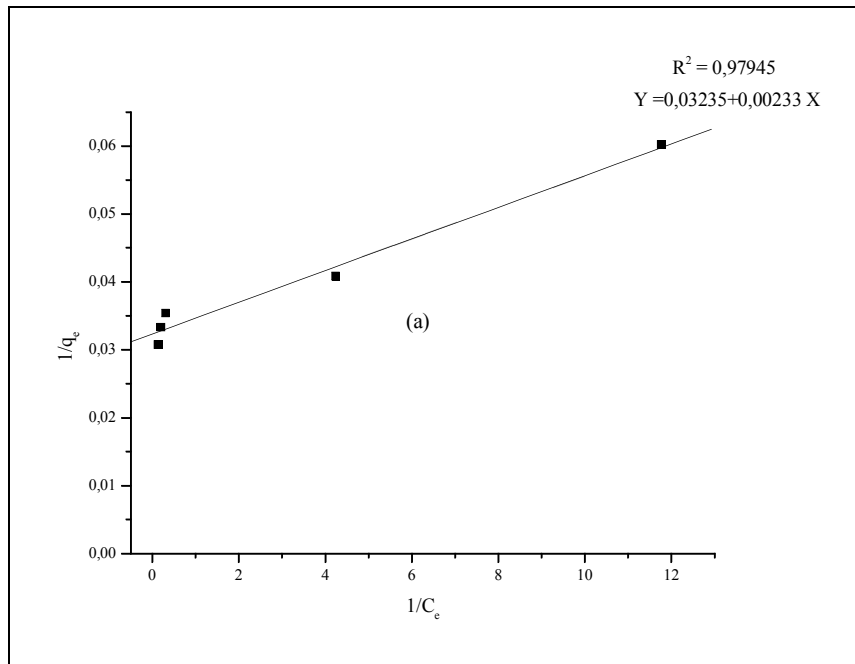


Figure III-33: Modèle linéaire de Langmuir pour l'éthyle violet, (a) kaolinite, (b) C.A.P
 Conditions : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

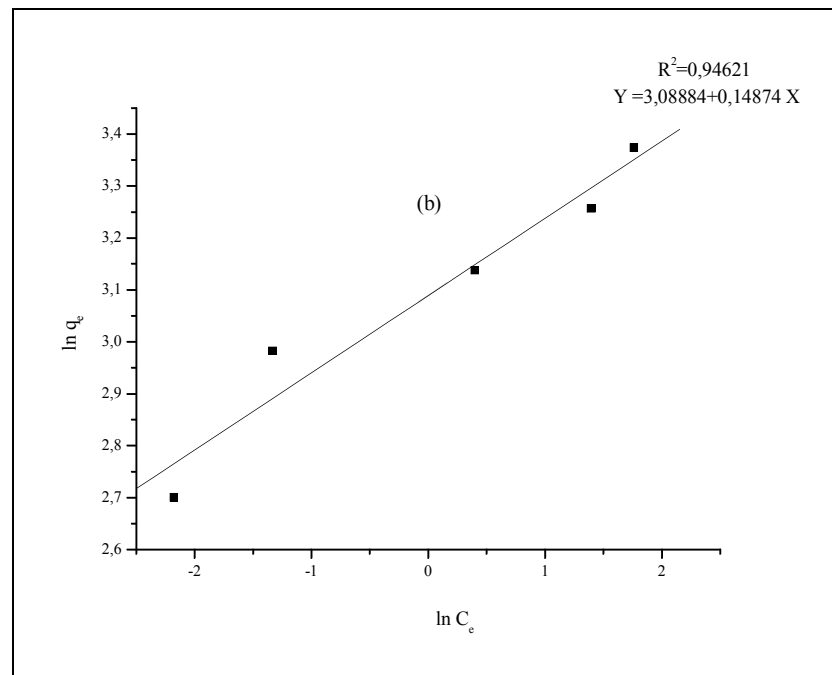
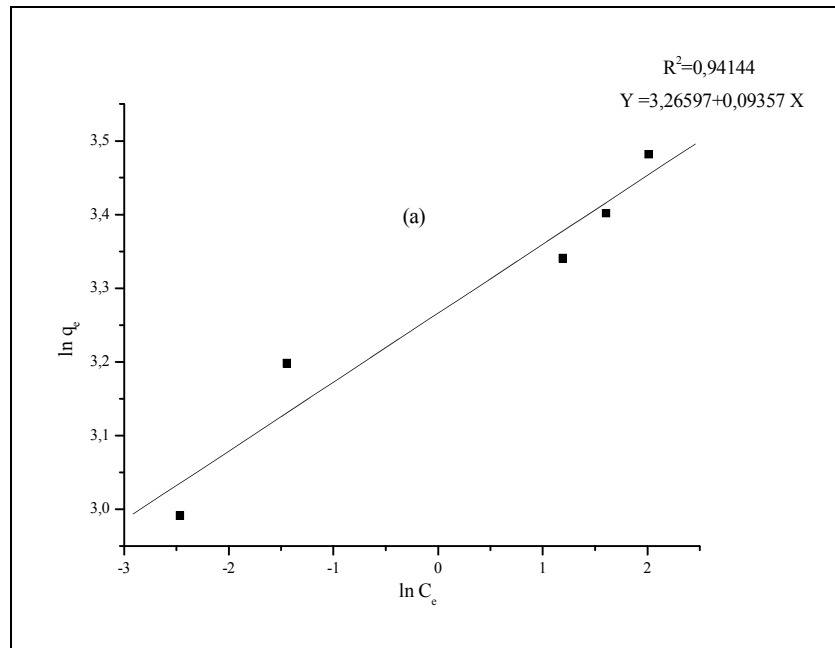


Figure III-34: Modèle linéaire de Freundlich pour l'éthyle violet, (a) kaolinite, (b) C.A.P
 Conditions : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

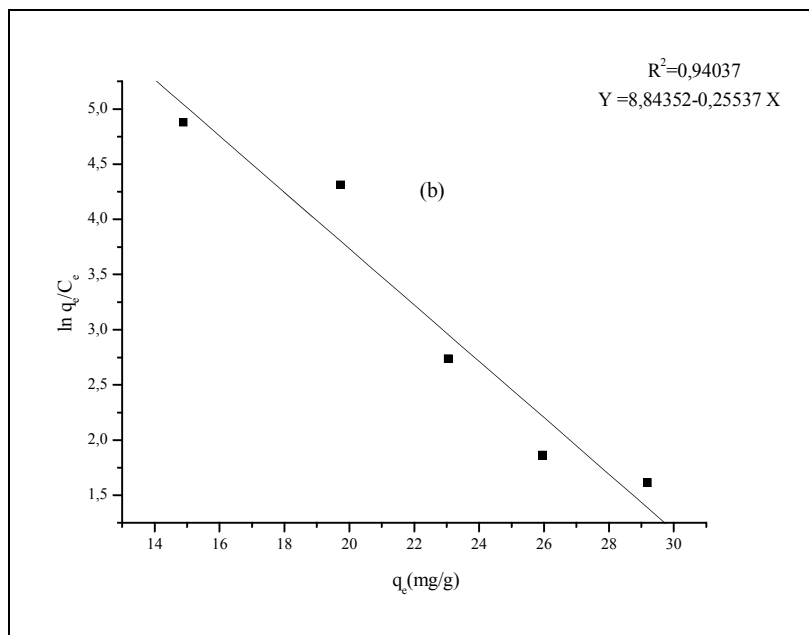
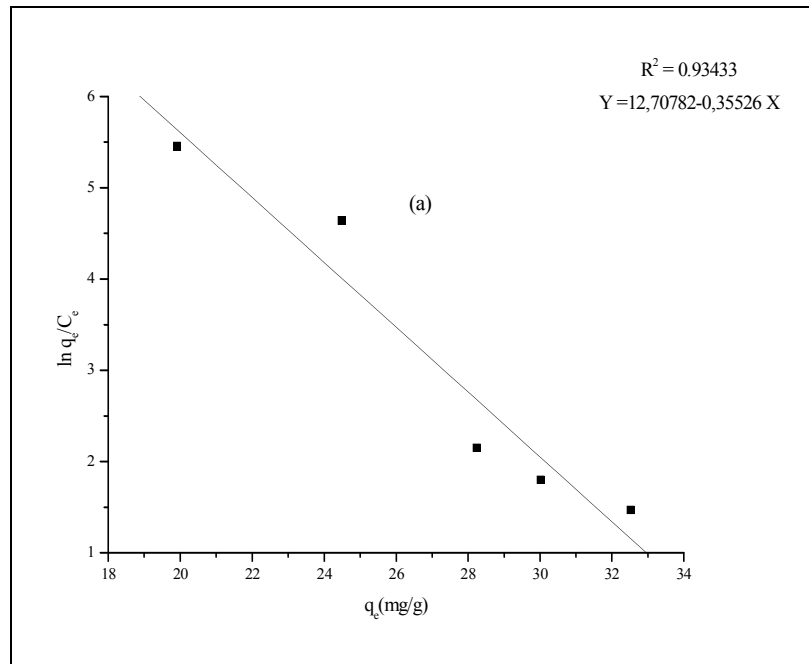


Figure III-35: Modèle linéaire d'Elovich pour l'éthyle violet, (a) kaolinite, (b) C.A.P
 Conditions : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

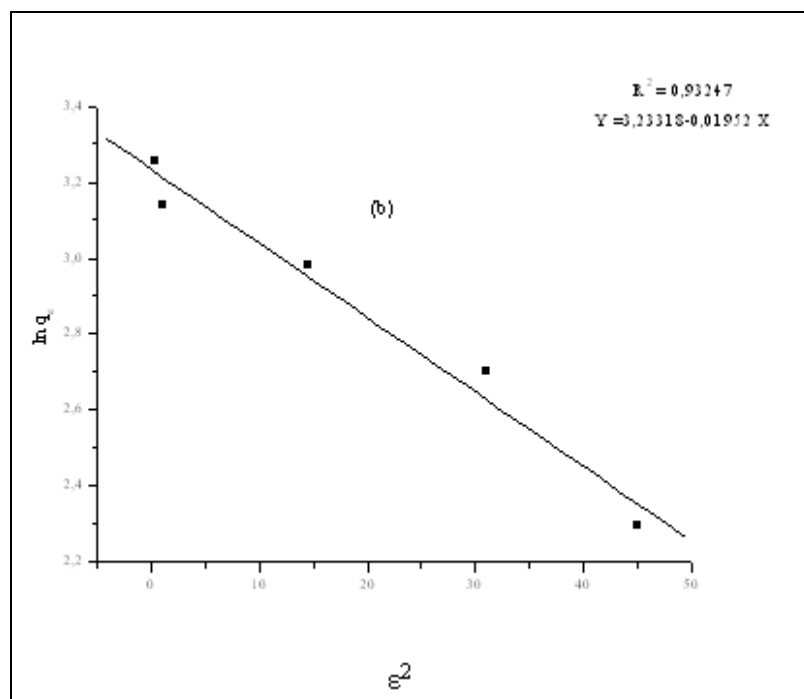
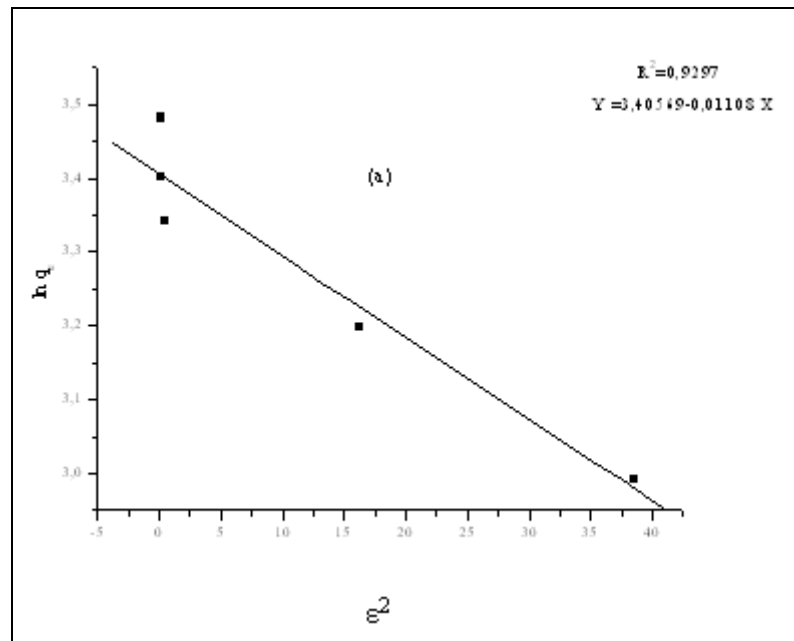


Figure III-36: Modèle linéaire Dubinin- Radushkevich pour l'éthyle violet, (a) kaolinite, (b) C.A.P., Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

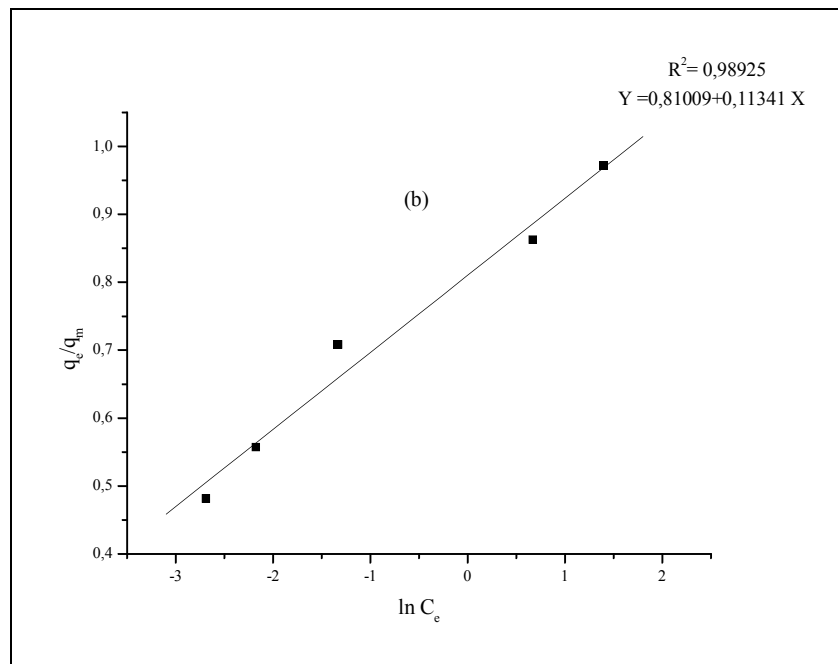
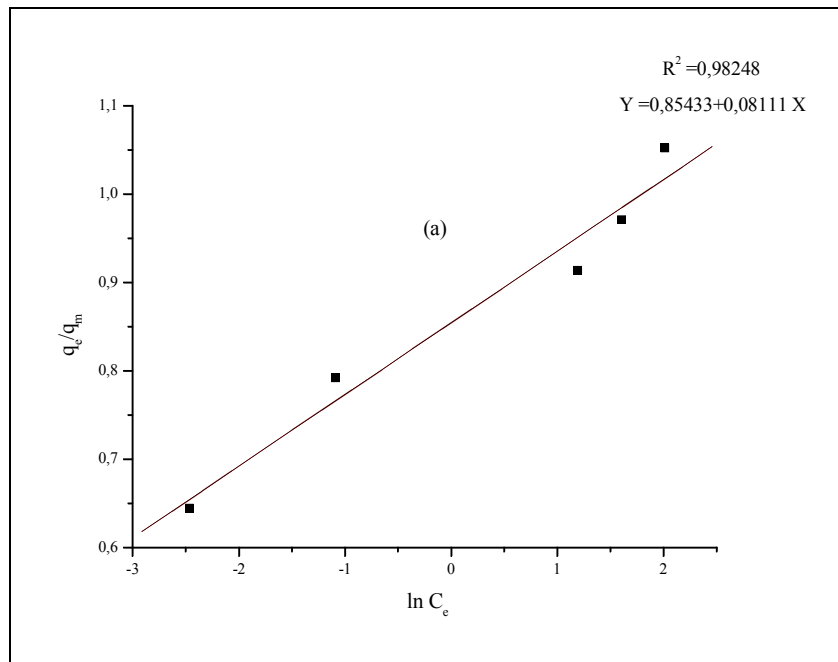


Figure III-37 : Modèle linéaire Temkin pour l'éthyle violet, (a) kaolinite, (b) C.A.P
 Conditions : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

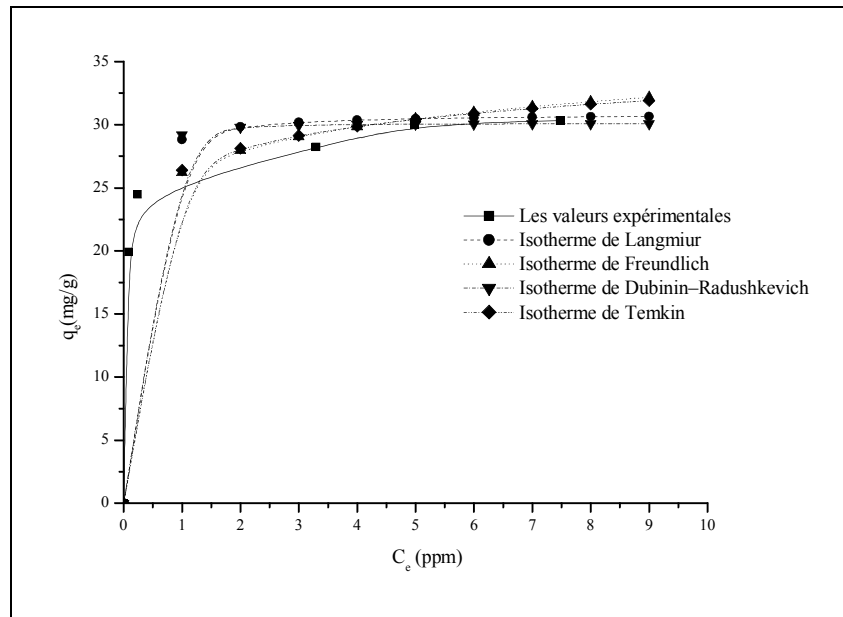


Figure-III-38 : Isotherme d'adsorption de l'éthyle violet sur la kaolinite Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

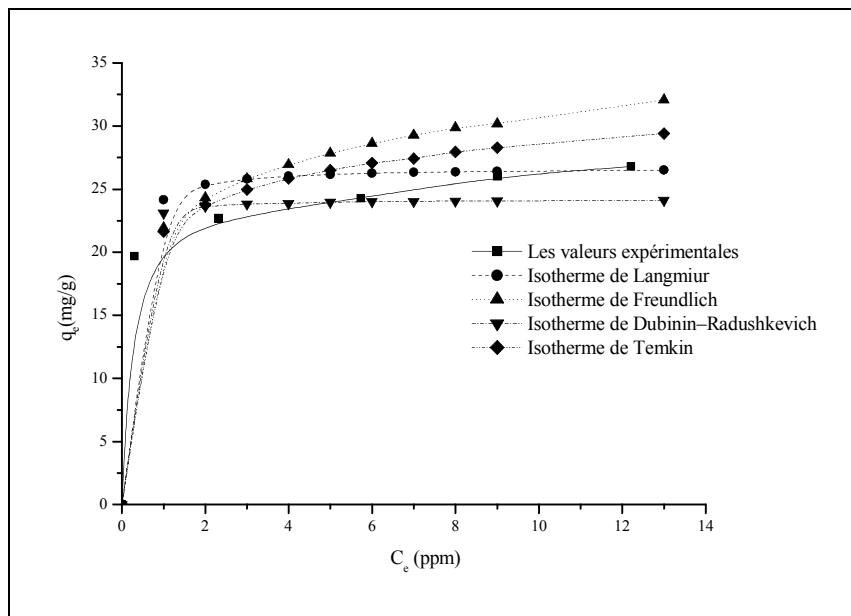


Figure-III-39 : Isotherme d'adsorption de l'éthyle violet sur le C.A.P., Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

Tableau III-5: Paramètres caractérisant chaque modèle en adsorption sur la kaolinite.

Modèles	Equation	q _m (mg/g)	a (l/mg)	1/n et k _f (mg/g).(l/g) ⁿ	k _{elov} (l/mol)	k _{D-B} (mg ² kJ ⁻²)	k _{Tem} (l/mg)	Q ₀ (kJ/mg)	ΔQ (kJ/mg)	R ²
Langmuir	$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	30,911	13,884	-	-	-	-	-	-	0,979
Freundlich	$q_e = k_f \cdot C_e^n$ $Ln q_e = Ln k_f + \frac{1}{n} Ln C_e$	-	-	1/n=0,093 k _f =26,205	-	-	-	26,211	-	0,941
Elovich	$k_{elov} C_e e^{-(q_e/q_m)} = \frac{q_e}{q_m}$ $Ln \frac{q_e}{C_e} = Ln(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m}\right)$	2,814	-	-	1,173.10 ⁵	-	-	-	-	0,934
Dubinin-Radushkevich	$Ln q_e = Ln q_m - k_{D-B} \varepsilon^2$	30,135	-	-	-	0,0110	-	-	-	0,929
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) Ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) Ln(k_{Tem})$	-	-	-	-	-	3,753.10 ⁴	-	30,238	0,982

Tableau III-6: Les paramètres caractérisant chaque modèle en adsorption sur le C.A.P.

Modèles	Equation	q_m (mg/g)	a (l/mg)	$1/n$ et k_f (mg/g).(l/g) ⁿ	k_{elov} (l/mol)	k_{D-B} (mg ² kJ ⁻²)	k_{Tem} (l/mg)	Q_0 (kJ/mg)	ΔQ (kJ/mg)	R^2
Langmuir	$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$ $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	26,723	9,262	-	-	-	-	-	-	0,972
Freundlich	$Ln q_e = Ln k_f + \frac{1}{n} Ln C_e$	-	-	$1/n=0,148$ $k_f=21,951$	-	-	-	16,566	-	0,946
Elovich	$k_{elov} C_e e^{-(q_e/q_m)} = \frac{q_e}{q_m}$ $Ln \frac{q_e}{C_e} = Ln(k_{elov} q_m) - q_e (\frac{1}{q_m})$	3,915	-	-	$1,769.10^3$	-	-	-	-	0,940
Dubinin-Radushkevich	$Ln q_e = Ln q_m - k_{D-B} \varepsilon^2$	25,360	-	-	-	0,019	-	-	-	0,932
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = (\frac{RT}{\Delta Q}) Ln(C_e) + (\frac{RT}{\Delta Q}) Ln(k_{Tem})$	-	-	-	-	-	$1,265.10^3$	-	21,626	0,989

III.5-Conclusion

La rétention de l'éthyle violet sur les deux supports montre, d'une manière générale, à que la kaolinite présente une réactivité plus importante que le charbon actif en poudre. Cette différence de capacité d'adsorption est expliquée par une différence au niveau de l'aire spécifique de la porosité qui intervient au niveau du nombre de sites d'adsorption disponible ainsi qu'au niveau de l'accessibilité aux sites.

L'étude de l'adsorption a montré que la rétention du colorant sur les deux supports se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre par la suite. Cet équilibre peut être modifié par plusieurs facteurs. Dans nos conditions opératoires et pour une concentration de 20 ppm de l'éthyle violet, la rétention est optimale avec une dose de 1 g/l d'adsorbant, une vitesse d'agitation de 500rpm et un pH basique ≈ 11 .

Les effets des sels de cation monovalents et bivalents et ce, pour une même concentration de ces sels ($10^{-5}M$) n'ont pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption du colorant sur les deux supports dans ces conditions.

Sur le plan cinétique, l'absorption du colorant sur les deux supports étudiés suit un modèle du 2^{ème} ordre. La vitesse d'adsorption semble donc être déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et par sa vitesse de diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption de l'éthyle violet pour les deux adsorbants étudiés sont convenablement décrites par l'équation de Langmuir comparativement à celles de Freundlich, Elovich et Dubinin- Radushkevich. Ce qui indique l'homogénéité de la surface des deux supports. Les coefficients de k_f indiquent que la kaolinite a une affinité plus importante que le charbon actif en poudre envers le colorant étudié. La détermination de q_m est mauvaise pour le modèle d'Elovitch ce qui signifie que l'hypothèse de recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de concentration étudié. Les valeurs de q_m obtenus pour les deux supports à partir de la linéarisation du modèle Dubinin- Radushkevich sont acceptables. Le modèle de Temkin donne la variation d'énergie d'interaction ΔQ , les valeurs obtenues sont positives quel que soit le support étudié ce qui signifie que la réaction d'adsorption est endothermique.

VI.1- Méthodes photo chimiques

Le travail présenté dans cette partie porte sur la photo dégradation du colorant. Pour ce faire nous avons utilisé successivement la photolyse directe UV à 245, 310 et 365 nm et le procédé d'oxydation avancé H₂O₂/UV.

L'influence de paramètres tels que la concentration initiale en réactifs, l'intensité lumineuse et enfin les alcools sera étudiée.

Cependant, il convient de mentionner, qu'avant d'entreprendre l'ensemble de ces expériences de photooxydation par H₂O₂/UV, il a été nécessaire de procéder à l'étude de l'évolution thermique du mélange H₂O₂ + Colorant en absence de rayonnement UV; dans le seul but de déceler d'éventuelles réactions.

IV.2- Caractéristiques spectrales du colorant et du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

IV.2.1- Retour sur le spectre UV/visible de l'éthyle violet

Le spectre UV/visible du colorant a été déjà étudié dans différentes conditions expérimentales, notamment, à pH acide, basique et naturel. A cet effet, nous rappelons essentiellement que :

- Le spectre de l'éthyle violet montre l'existence de 4 bandes d'absorption où la plus intense est localisée à 596 nm (le coefficient d'absorption molaire ϵ à cette longueur d'onde est de l'ordre de $93000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), les trois autres bandes secondaires sont localisées respectivement à 308 nm, 252 nm et 208 nm. Ceci laisse prévoir que plus on approche de la longueur d'onde principale plus la photolyse directe de ce colorant serait importante.

IV.3- Photolyse directe de l'éthyle violet à 254, 310 et 365 nm

Toutes les expériences de photolyse directe UV du colorant, ont été effectuées en réacteur statique (type tubulaire) et sous éclairage externe. Ainsi nous avons constaté que (figure IV-2) :

- Pour une concentration de 10 ppm, le colorant s'est photolysé plus rapidement à 365 nm qu'à 310 nm et 254 nm; cela confirme bien, l'hypothèse formulée auparavant, quant à sa photolyse (plus on approche de la longueur d'onde principale plus la photolyse directe de ce colorant est importante). Le taux d'abattement au bout de 300 minutes a été de 57%, 39,85% et 22% respectivement.

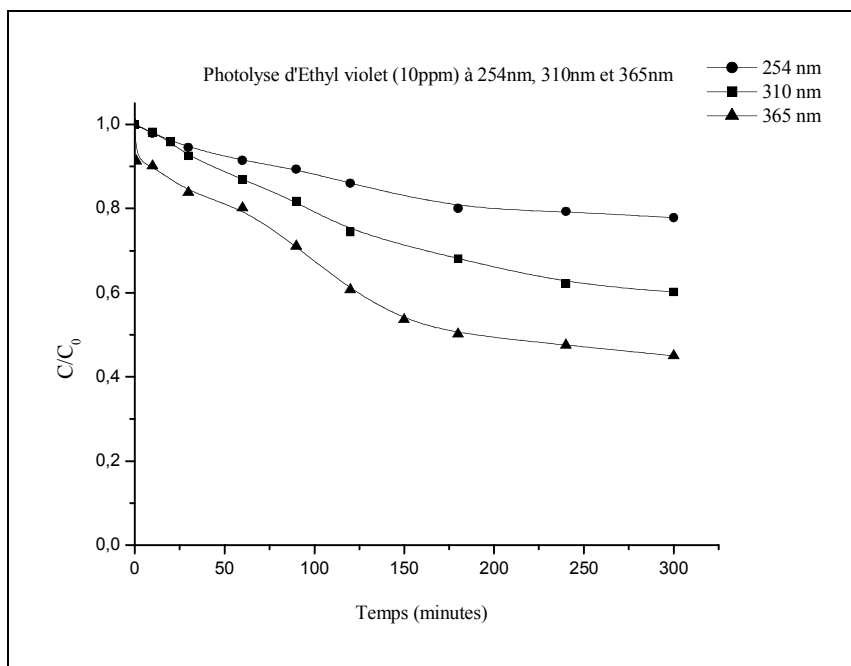


Figure IV-1 : Photolyse direct de l'éthyle violet (10 ppm) à 254, 310 et 365 nm.

De plus, il est à noter que la cinétique de disparition de l'éthyle violet suit une cinétique apparente d'ordre 1 pour les 3 longueurs d'ondes ($k_{365\text{nm}} = 2,78.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{310\text{nm}} = 1,97.10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k_{254\text{nm}} = 8,578.10^{-4} \text{ min}^{-1}$) (figure IV-3).

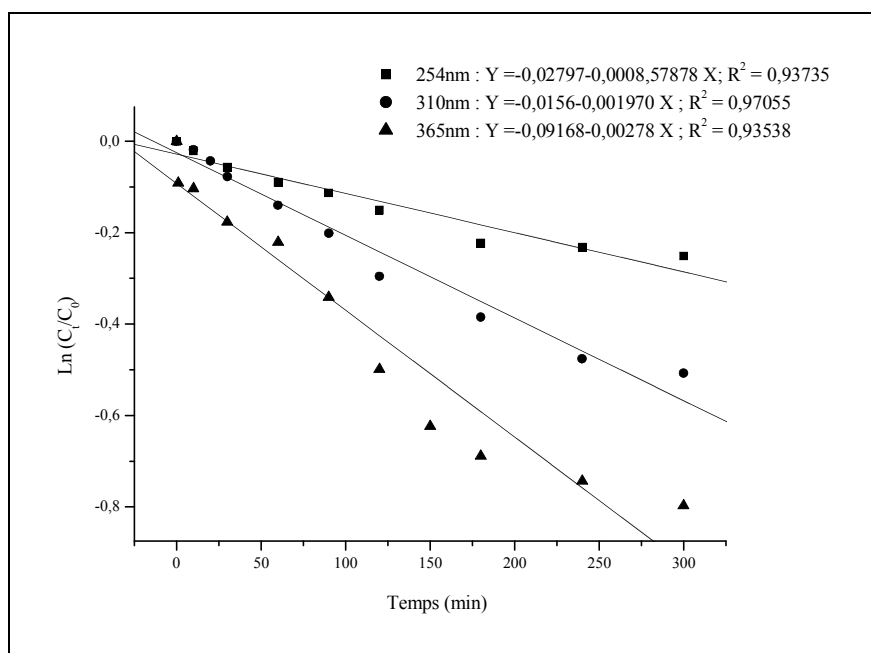
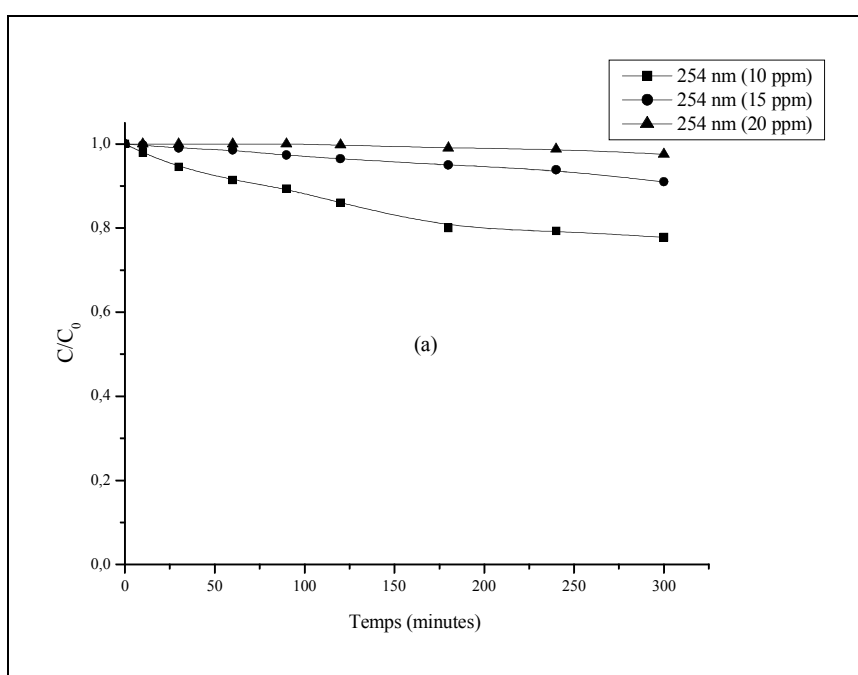


Figure IV-2 : Cinétique du 1^{ère} ordre pour la photolyse de l'éthyle violet (10 ppm) à 254, 310 et 365 nm.

IV.3.1- Influence de la concentration initiale sur la photolyse directe

L'étude de cet effet a montré que le pourcentage de décoloration de la solution de l'éthyle violet augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue, pour les trois longueurs d'ondes étudiées (figures IV-4 (a), (b) et (c)). En effet, après 300 minutes d'irradiation, nous avons obtenu des abattements de l'ordre de :

- 22% (10 ppm), 9% (15 ppm) et 2,5%(20 ppm) pour 254 nm.
- 39,85% (10 ppm), 13,5% (15 ppm) et 4,5%(20 ppm) pour 310 nm.
- 57% (10 ppm), 42,5% (15 ppm) et 33,7%(20 ppm) pour 365 nm.



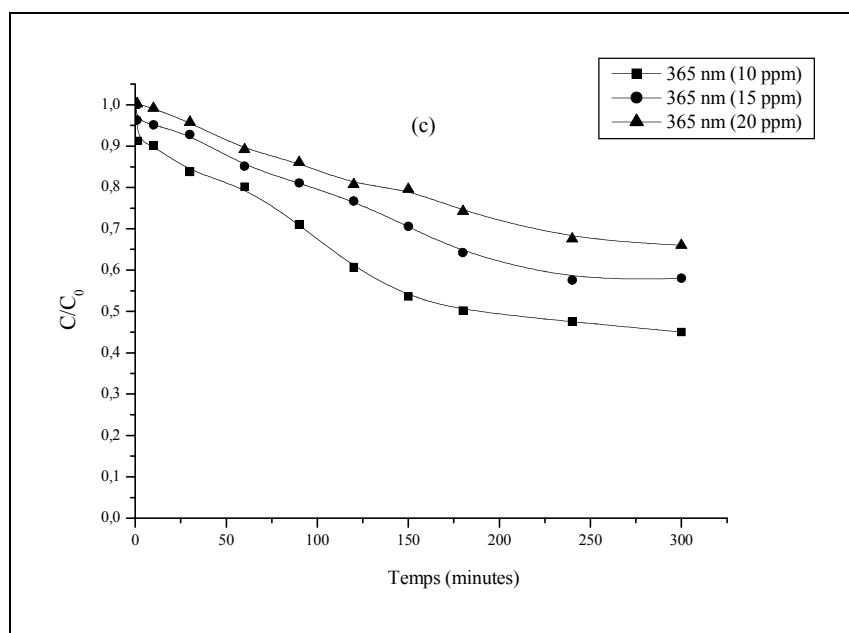
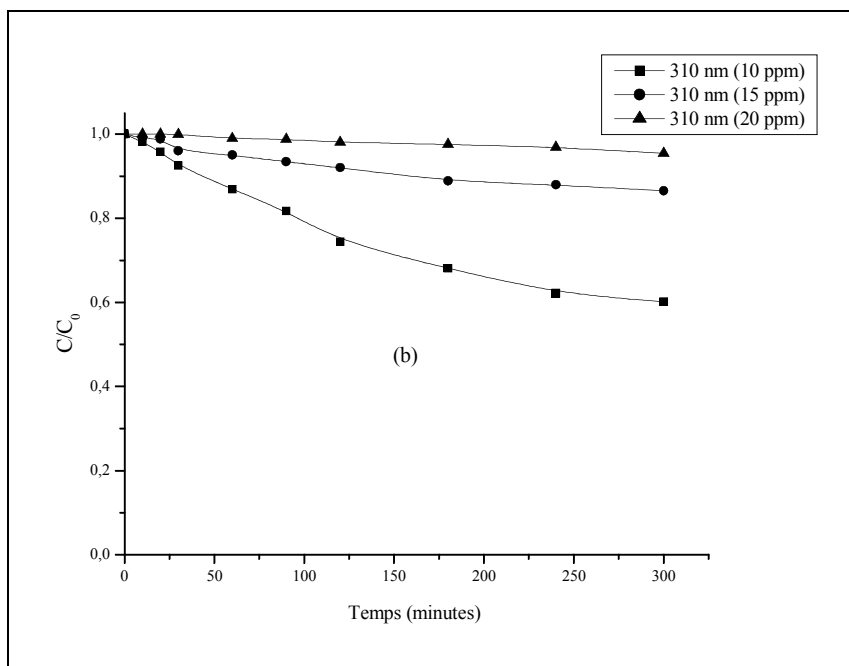


Figure IV-3 : Photolyse de l'éthyle violet, (a) 254 nm, (b) 310 nm et (c) 365 nm. Influence de la concentration initiale.

IV-3.2- Influence du flux lumineux (254 nm et 310 nm) sur la photolyse directe

Le type du dispositif expérimentale pour les deux longueur d'onde 254 nm et 310 nm (constitué de trois lampes entourant dans une symétrie parfaite, le réacteur tubulaire), a permis de mener facilement l'étude de l'effet de l'intensité d'émission sur la photolyse de l'éthyle violet (10 ppm), ce qui n'est pas le cas pour 365 nm (dispositif constitué par une seule lampe).

Pour cela , il nous a suffi de procéder à l'irradiation de ce colorant d'abord, par une lampe, puis 2 et 3 lampes simultanément pour les longueurs d'onde 254 nm et 310 nm. Les figures IV-5 et IV-6, indiquent que d'une part, les vitesses initiales augmentent lorsque l'intensité d'émission augmente et que d'autre part, les temps correspondant à $t_{10\%}$ et $t_{20\%}$ de décoloration diminuent lorsque cette intensité d'émission croît (augmentation de la décoloration avec l'augmentation du flux lumineux). Ce qui pourrait être attribué à un rapport appréciable en flux photonique incident (tableau IV-1).

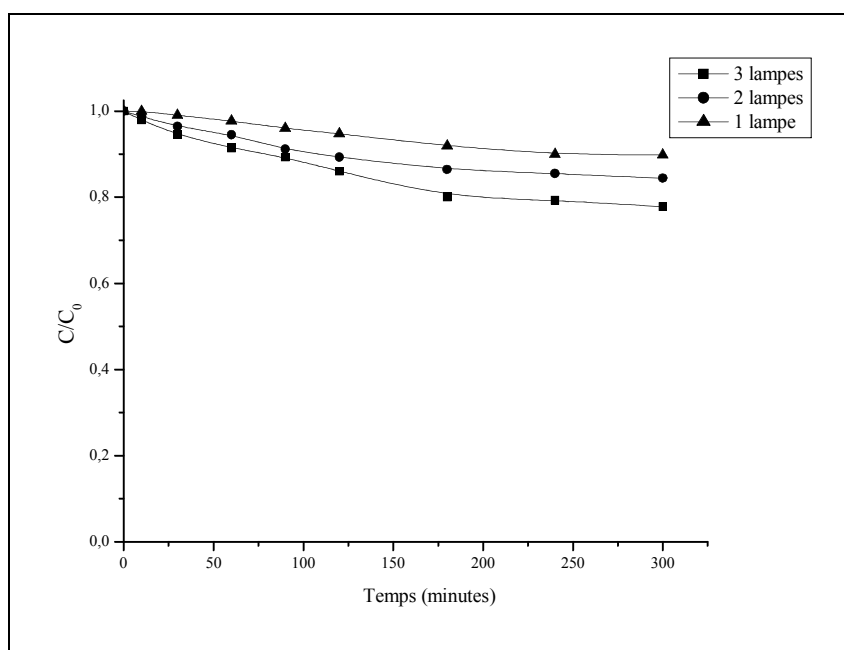


Figure IV-4 : Photolyse de l'éthyle violet à 254 nm, Influence de l'intensité lumineuse.

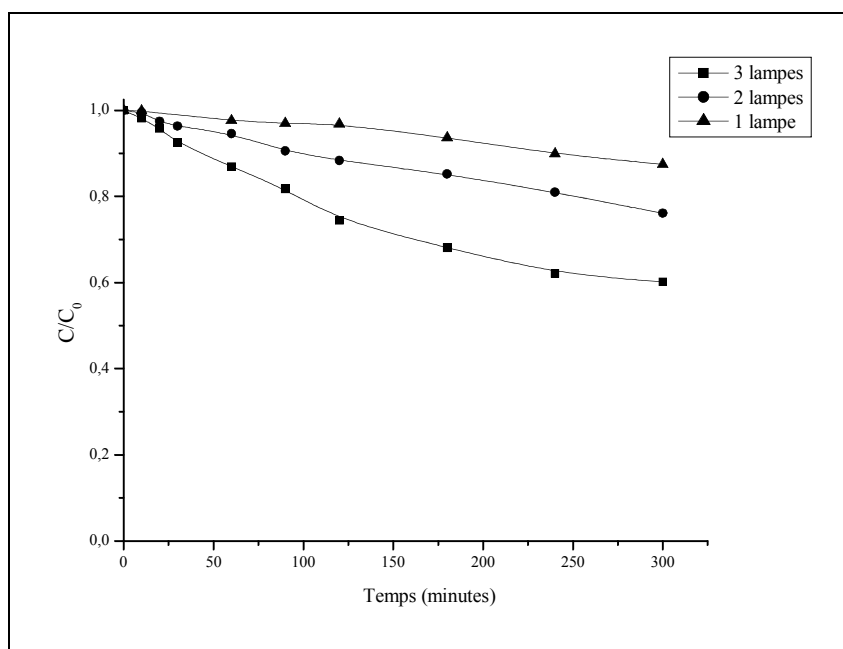


Figure IV-5 : Photolyse de l'éthyle violet à 310 nm, Influence de l'intensité lumineuse.

Tableau IV-1 : Influence de l'intensité lumineuse sur la photolyse de l'éthyle violet. Calcule des temps correspondant à $t_{10\%}$ et $t_{20\%}$ de décoloration du substrat.

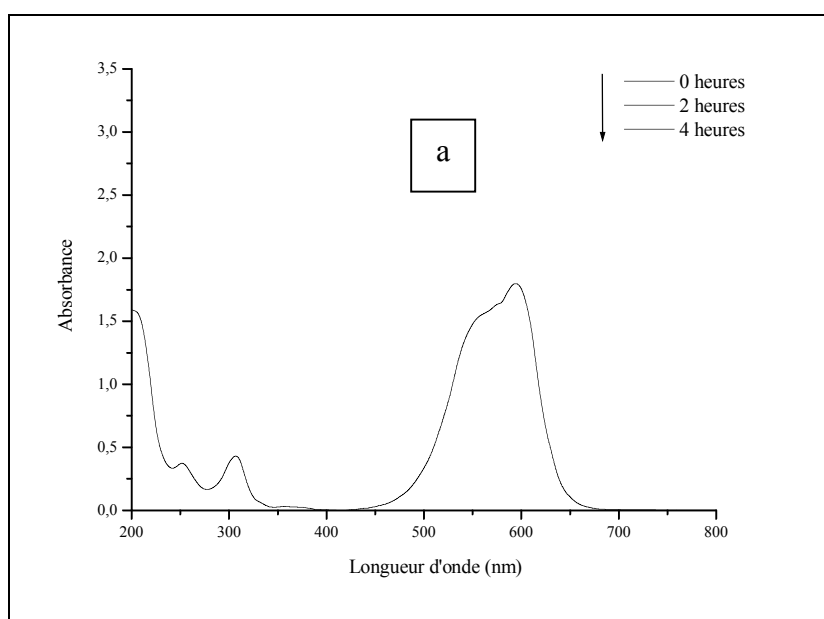
Type d'irradiation	Source lumineuse	1 lampe	2 lampes	3 lampes
254 nm	$t_{10\%}$ (minutes)	240	105	75
	$t_{20\%}$ (minutes)	-	-	190
310 nm	$t_{10\%}$ (minutes)	230	90	40
	$t_{20\%}$ (minutes)	-	250	90

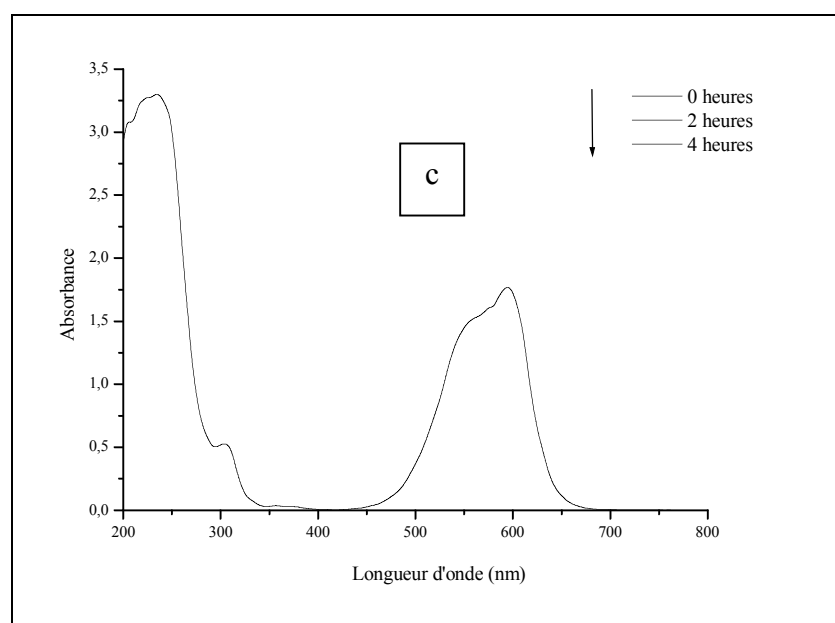
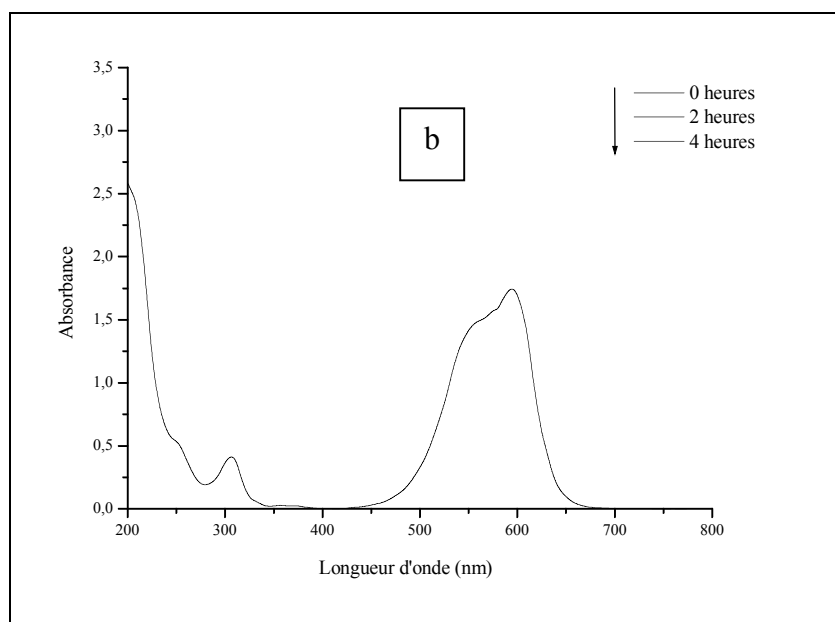
IV.4- Photo oxydation du colorant par le procédé H_2O_2/UV

IV.4.1- Etude thermique du mélange H_2O_2 + Ethyle violet :

Avant de commencer l'étude de la dégradation de l'éthyle violet par le procédé H_2O_2/UV , il est nécessaire de vérifier d'abord les possibilités de réaction entre le peroxyde d'hydrogène et ce colorant, en absence d'irradiation à 254 nm. Pour ce faire, nous avons préparé différentes solutions contenant simultanément : une concentration fixe de ce colorant (10 ppm) et des concentrations variables en H_2O_2 soient 10^{-3} M, 10^{-2} M et 10^{-1} M. L'évolution thermique de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par balayage

spectrophotométrique, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm. Ainsi, les résultats représentés dans les figures IV-7 (a), (b) et (c), montrent que le spectre d'absorption du colorant n'a subi aucune variation, particulièrement, pour la plus faible concentration en H_2O_2 10^{-3} M. Cependant, pour les autres concentrations en peroxyde d'hydrogène qui sont égales à 10^{-2} M et 10^{-1} M, nous avons observé quelques changements dans le tracé spectral dans la zone comprise entre 200 nm et 350 nm seulement. On a observé alors, un rétrécissement voir une disparition des bandes comprises entre ces deux longueurs d'ondes. Ce fait ne pourrait donc résulter que de la somme des spectres des deux composés du mélange : H_2O_2 et l'éthyle violet. D'après ces résultats, on peut conclure que l'éthyle violet est pratiquement insensible au peroxyde d'hydrogène, indépendamment de la dose utilisée (10^{-3} M, 10^{-2} M et 10^{-1} M).





Figures IV-6: évolution thermique du mélange : Ethyle violet (10ppm) + H_2O_2 (a) : ($10^{-3}M$), (b) : ($10^{-2}M$) et (c) : ($10^{-1}M$).

IV.4.2- Etude photochimique du mélange H_2O_2 + Ethyle violet :

La figure IV-8 décrit l'évolution spectrale d'une solution de l'éthyle violet (10 ppm) lors de sa photo oxydation par H_2O_2/UV ($[H_2O_2]_0 = 10^{-3} M$ et 254 nm). On observe que la décoloration (99%) au bout de 60 minutes, pourrait être expliquée par la disparition progressive de la bande la plus intense située dans le visible (596 nm) et des trois autres,

localisées respectivement à 308 nm, 252 nm et 208 nm qui caractérise la transition $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ des cycles aromatique. Par ailleurs, ce processus pourrait être lié également à la destruction progressive du système conjugué, responsable de la couleur. On remarque aussi qu'aucune nouvelle bande d'absorption n'est apparue dans le domaine de l'ultra violet ($200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$). Des phénomènes semblables étaient également observés lors de la photo oxydation de l'éthyle violet par le système TiO_2/UV , C.C. Chen, *et al*, (2006).

Cependant, nous ne pouvons parler de minéralisation totale à ce stade, car si les composés aromatiques ont disparu, les composés aliphatiques eux, subsistent dans ce milieu.

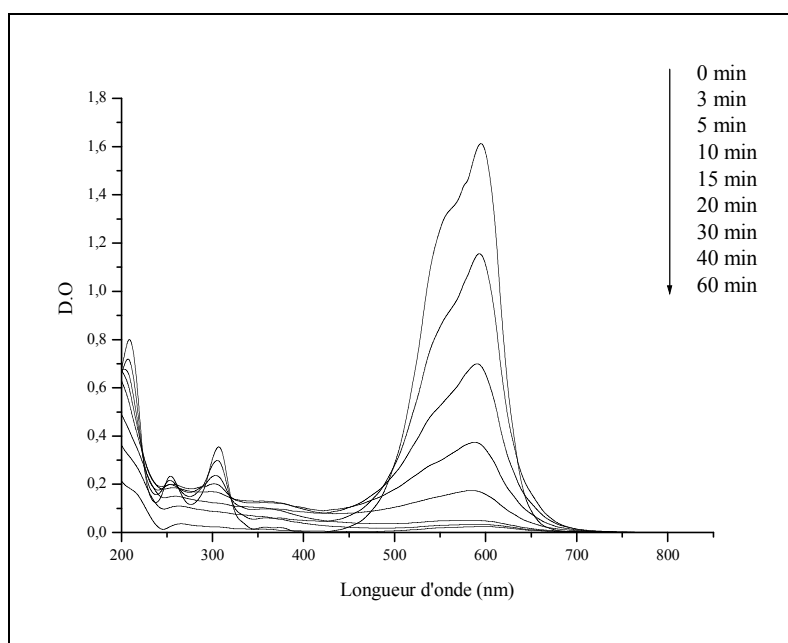


Figure IV-7 : Evolution spectrale; processus de décoloration de l'éthyle violet (10ppm) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-3} \text{ M}$ et 254 nm).

IV.4.2.1- Influence de la concentration initiale en H_2O_2 sur la photo oxydation de l'éthyle violet :

La figure IV-9 représente la photo oxydation d'une solution de l'éthyle violet (10ppm) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à différentes concentrations (10^{-4} M , $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, 10^{-3} M , 10^{-2} M et 10^{-1} M).

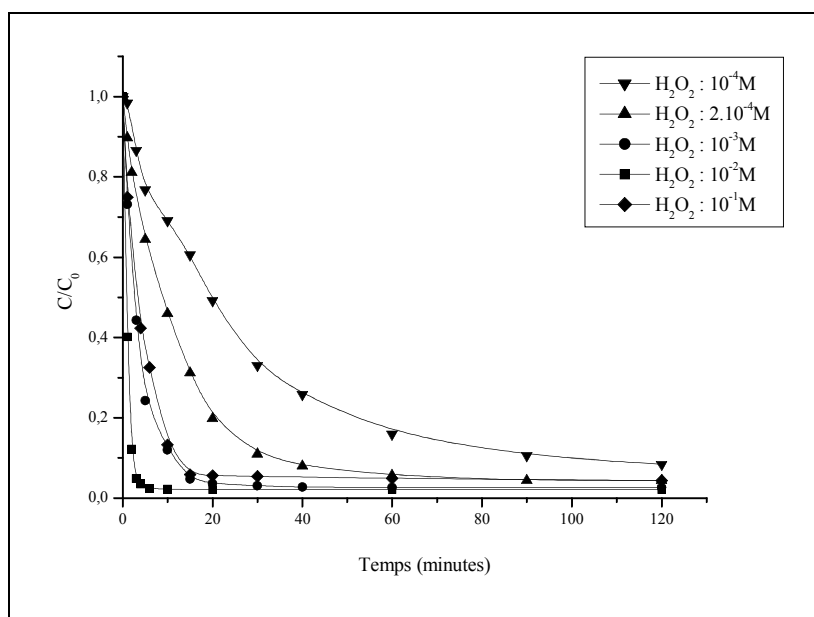
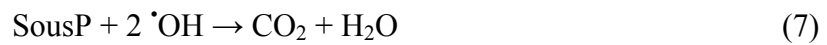


Figure IV-8 : Processus de décoloration de l'éthyle violet (10 ppm) par H_2O_2/UV , Influence de la concentration initiale en H_2O_2 .

On observe que :

- La décoloration augmente en présence du procédé H_2O_2/UV et continue de s'accroître chaque fois que la concentration en H_2O_2 augmente jusqu'à atteindre une certaine valeur limite de la concentration ($10^{-2} M$), où l'on observe un ralentissement voire une inhibition du processus de décoloration.
- L'efficacité de ce procédé, réside essentiellement, dans la contribution des radicaux $\bullet OH$ (oxydant puissant et non sélectif), produit in situ par la photolyse de H_2O_2 à 254 nm, Legrini *et al.*, (1993) ; Bolton *et al.*, (1994) ; Bircher *et al.*, (1997).
- La production des radicaux $\bullet OH$ est liée à l'augmentation de la quantité de H_2O_2 . Cela conduit à une plus rapid oxydation de la matière organique.
- Pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 ($10^{-1} M$) on a constaté un phénomène d'inhibition. Il peut être expliqué, d'une part : par l'effet piègeur de H_2O_2 vis-à-vis des radicaux $\bullet OH$ en formant le radical peroxy et l'oxygène lesquels présentent une plus faible réactivité comparativement aux radicaux $\bullet OH$ selon les réactions (2) et (4) et d'autre part la recombinaison des radicaux $\bullet OH$ produits pour redonner H_2O_2 lorsque ces derniers sont en grande quantité (réaction 5). Sur la base de ces résultats, il est nécessaire d'optimiser au maximum la concentration en H_2O_2 à ajouter pour une décoloration efficace.

- Les étapes du processus radicalaire de la photo dégradation du colorant par les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont les suivantes :



La réaction (1) représente l'initiation, les réactions (2) et (3) la propagation et enfin les réactions (4) et (5) la terminaison. Nous constatons, également, que les réactions (6) et (7) sont les réactions ultimes caractérisant l'oxydation du substrat et des sous produits par les radicaux $\cdot\text{OH}$. Le terme final de tout ce processus, devrait être la minéralisation, qui sera caractérisée par la formation de CO_2 et H_2O .

IV.4.2.2- Etude de la cinétique du processus de décoloration par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$:

La décoloration de l'éthyle violet par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est décrite correctement par une loi de cinétique apparente d'ordre 1, (figure IV-10). L'équation représentative de cette dernière est la suivante :

$$\text{Ln} \frac{C}{C_0} = -k \cdot q_e \cdot t \quad (\text{IV.4-1})$$

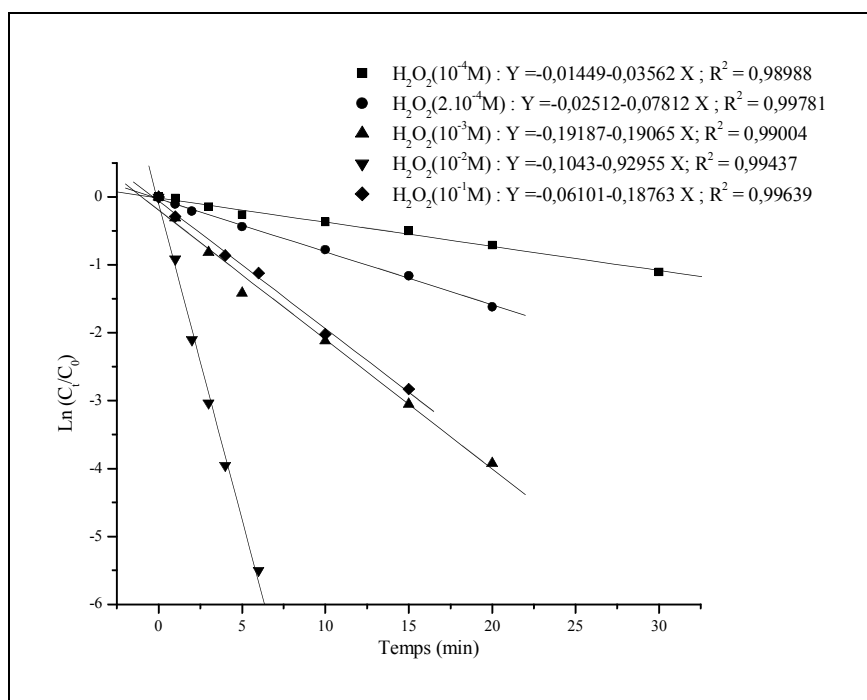


Figure IV-9 : Cinétique de la photo oxydation de l'éthyle violet (10 ppm) par le système H_2O_2/UV (254 nm).

Les constantes cinétiques apparentes d'ordre 1, pour nos conditions expérimentales ($\lambda = 254$ nm, $[EV] = 10$ ppm, $T = 22$ °C), sont résumées dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photo oxydation de l'éthyle violet (10 ppm) par le système H_2O_2/UV (254 nm).

Concentrations initiales en H_2O_2 (M)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 (min^{-1})	R^2
10^{-4}	0,035	0,989
$2 \cdot 10^{-4}$	0,078	0,997
10^{-3}	0,190	0,990
10^{-2}	0,929	0,994
10^{-1}	0,187	0,996

IV.4.2.3- Influence du flux lumineux sur la photo oxydation :

Afin d'améliorer l'efficacité de ce procédé, nous avons fait varier l'intensité lumineuse du même dispositif d'irradiation (254 nm) et pour une seule concentration en H_2O_2 (10^{-2} M) et en éthyle violet (10 ppm).

Pour cela il nous a suffi de procéder à l'irradiation à 254 nm par une lampe, ensuite par deux et enfin par trois lampes successivement. Les courbes données dans la figure IV-11, montrent que la décoloration de la solution du colorant croît en même temps que l'intensité d'émission. Ce qui pourrait résulter d'un apport appréciable en flux photonique incident.

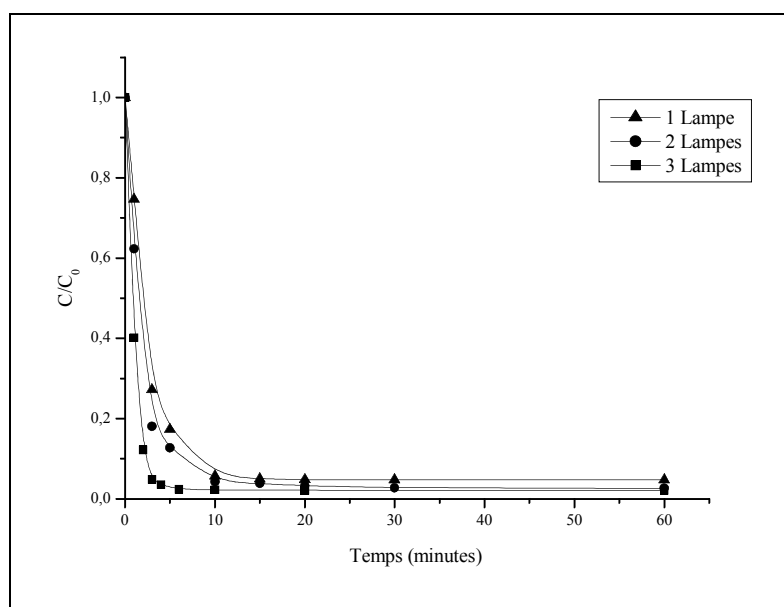


Figure IV-10 : Processus de décoloration de l'éthyle violet (10 ppm) par H_2O_2/UV ($[H_2O_2]_0=10^{-2}M$), Influence de l'intensité lumineuse.

Ils en découlent alors une amélioration des temps de décoloration $t_{80\%}$ et $t_{90\%}$.

Tableau IV-3 : Influence de l'intensité lumineuse sur les temps $t_{80\%}$ et $t_{90\%}$ du processus de décoloration de $[EV] = 10$ ppm , $[H_2O_2] = 10^{-2}M$.

Source lumineuse	$t_{80\%}$ (minutes)	$t_{90\%}$ (minutes)
1 lampe	5,5	9
2 lampes	4	7
3 lampes	2	3

IV.4.2.4- Influence des alcools :

Il est bien connu que les alcools agissent comme des pièges pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, et associées ou non au rayonnement. Ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou de photo oxydation.

Pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (254 nm) et pour les conditions expérimentales utilisées : $[\text{EV}] = 10\text{ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}\text{M}$ et 5% de méthanol ou ter-butanol. Les résultats obtenus montrent que le processus de décoloration de la solution de colorant est inhibé principalement en présence ter-butanol où le taux inhibition est de l'ordre de 70% .Cependant ce taux a été nettement plus faible (8%) en présence du méthanol aussi ce dernier n'a pas piégé efficacement les radicaux $\cdot\text{OH}$. Les résultats expérimentaux sont représentés en figure IV-12.

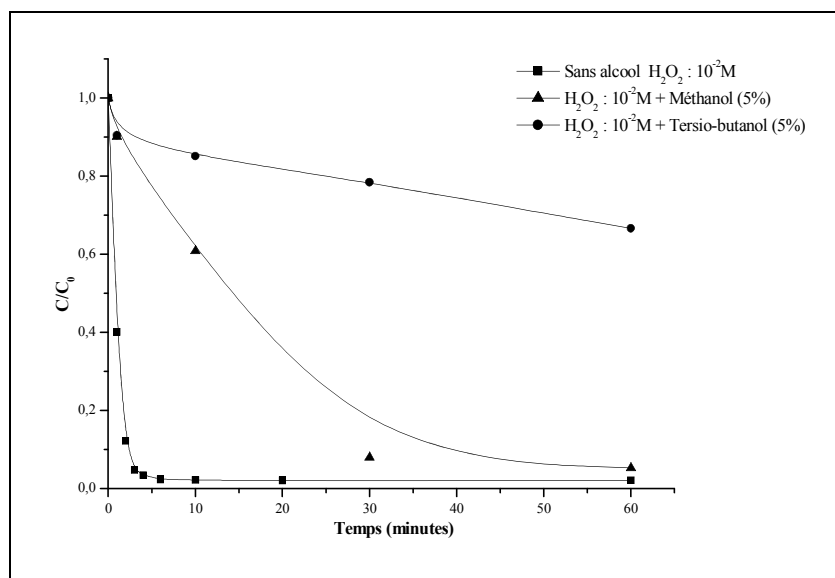


Figure IV-11 : Influence des alcools sur le processus de la décoloration de l'éthyle violet (10ppm) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (254 nm) : Méthanol 5% et tersio-butanol 5%.

IV.5-Conclusion :

En photochimie, les techniques destructives du colorant éthyle violet, ont utilisé la photolyse directe UV à 254, 310 et 365 nm, et le procédé d'oxydation avancé H₂O₂/UV à $\lambda=254$ nm. Les résultats obtenus ont indiqué que :

- L'efficacité de la photolyse directe UV est mieux observée à 365 nm qu'à 310 nm et 254 nm.
- L'efficacité du procédé H₂O₂/UV ($[H_2O_2]_0 = 10^{-3}$ M et 254 nm), dans l'élimination du colorant, avec un pourcentage de décoloration de (99%) au bout de 60 minutes, et où l'étude thermique de ce mélange n'a montré aucune évolution.
- L'influence positive de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration du colorant, que ce soit pour H₂O₂/UV ou la photolyse directe à 254 et 310 nm.
- L'effet bénéfique de l'ajout de H₂O₂ sur le processus de décoloration, jusqu'à une valeur limite de la concentration en H₂O₂ (10^{-2} M).
- L'influence des alcools, surtout pour le ter-butanol qui fonctionne comme un bon piège à radicaux pour le système H₂O₂/UV.
- La disparition de l'éthyle violet suit une cinétique de premier ordre soit pour la photolyse directe (254, 310 et 365 nm), ou pour la photo oxydation par H₂O₂/UV.
- En photolyse directe, les constantes de vitesse sont inversement proportionnelles à la concentration initiale en colorant.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux, a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances d'un procédé non destructif (adsorption sur charbon actif en poudre et la kaolinite) et des procédés destructeurs (Photolyse direct UV 254, 310 et 365 nm et H₂O₂/UV_{254 nm}) pour le traitement d'une solution de colorant de colorant cationique synthétique l'éthyle violet. Ainsi les résultats expérimentaux obtenus dans ces deux axes, ont permis de mettre en évidence l'efficacité de l'ensemble de ces techniques dans le processus d'élimination du colorant qui s'est caractérisé visuellement par une décoloration que ce soit en photochimie ou en adsorption.

- Adsorption de l'éthyle violet sur le charbon actif en poudre et la kaolinite

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré, d'une manière générale, que la rétention de l'éthyle violet sur les deux supports est importante et que celle du colorant sur les deux supports se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre par la suite. On constate que pour la kaolinite et pour les conditions expérimentales utilisées : [EV] = 20 ppm, T = 22°C et [Adsorbant] = 0,1g/100ml, le temps de contact est de 60 minutes et correspond à une élimination quasi-totale du colorant, soit 99% environ tandis que pour le charbon actif en poudre, le temps de contact obtenu est de 90 minutes et correspond à une élimination presque quasi-totale 98%.

L'influence de divers paramètres a été étudiée en vue d'améliorer et de mieux comprendre le processus d'adsorption qui se caractérise essentiellement par la texture des supports, par la capacité et par la cinétique de rétention. Ainsi toutes ces expériences ont permis d'aboutir à des résultats satisfaisants.

On a observé :

- un effet positif sur la capacité et la cinétique d'adsorption du colorant sur les deux supports pour la concentration initiale en substrat et démontrant, par là- même, une grande disponibilité des sites de rétention.

- accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement de fixation.

- une influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant sur les deux supports. Elle est de 6 et 8% à pH = 9,10 et 11 dans la kaolinite, 24 et 26,4% à pH = 9 et 11 pour le charbon actif en poudre.

- un faible impact de la vitesse d'agitation sur la capacité de rétention de l'éthyle violet. Cependant, il est à noter que la kaolinite présente un écart un peu plus grand entre les quantités adsorbées par rapport au charbon actif en poudre.

- un effet peu significatif de la force ionique, dénotant ainsi une absence de la compétition et de l'échange réactionnel entre ces sels de cation (mono et bivalents) et le colorant.

Sur le plan cinétique, l'absorption du colorant sur les deux supports étudiés suit un modèle du 2^{ème} ordre. La vitesse d'adsorption semble donc être déterminée par la vitesse de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et par sa vitesse de diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption de l'éthyle violet sur les deux supports étudiés, sont convenablement décrites par l'équation de Langmuir comparativement à celles de Freundlich, Elovich et Dubinin- Radushkevich; ce qui indique l'homogénéité de la surface des deux supports et que l'adsorption se produit sur une monocouche sans aucune interaction entre les molécules adsorbées. Les valeurs des k_f montre que la kaolinite a une affinité plus importante que le charbon actif en poudre envers le colorant étudié. Les q_m obtenus à partir du modèle d'Elovich n'est pas en accord avec celles déduites expérimentalement, ceci signifie que l'hypothèse de recouvrement exponentiel des sites d'adsorption n'est pas en accord avec l'expérience dans le domaine de concentration étudié, par contre les valeurs de q_m obtenues pour les deux supports à partir de la linéarisation du modèle Dubinin- Radushkevich sont acceptables. Le modèle de Temkin a permis d'obtenir avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 > 0,98$) pour les deux supports, la variation d'énergie d'interaction ΔQ , les valeurs obtenues sont positives quel que soit le support étudié. Les résultats ont indiqué que la réaction d'adsorption est endothermique.

- Photochimie

Les expériences conduites d'abord en photolyse directe UV à 254, 310 et 365 nm ont montré que :

- L'efficacité de la photolyse directe UV est mieux observée à 365 nm qu'à 310 nm et 254 nm, (plus on approche de la longueur d'onde principale du colorant (596 nm) plus la photolyse directe serait importante).

- L'étude de l'effet de concentration de l'éthyle violet sur la photolyse directe a montré que le pourcentage de décoloration de la solution du colorant augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue, pour les trois longueurs d'ondes étudiées.

- L'efficacité du procédé H₂O₂/UV ([H₂O₂]₀ = 10⁻³ M et λ=254 nm), dans le processus d'élimination du colorant (le pourcentage de décoloration a été de (99%) au bout de 60 minutes). Il est à noter que l'étude thermique a relevé que l'éthyle violet n'est pas sensible au peroxyde d'hydrogène.

- L'influence positive de l'intensité d'émission sur le processus de décoloration du colorant, que ce soit pour H₂O₂/UV ou la photolyse directe à 254 et 310 nm.

- L'effet bénéfique de l'ajout de H₂O₂ sur le processus de décoloration, jusqu'à une valeur limite de la concentration en H₂O₂ (10⁻² M).

- L'effet de piéger les radicaux •OH par les alcools.

- La décoloration de l'éthyle violet suit une cinétique apparente d'ordre 1 par photolyse directe UV ou par H₂O₂/UV.

Enfin sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que le procédé photochimique H₂O₂/UV et d'adsorption peuvent constituer des techniques intéressantes pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants.

Des études complémentaires seraient nécessaires et concerneraient essentiellement :

- ❖ la détermination des propriétés physico-chimique des supports adsorbants, notamment la surface spécifique par la méthode BET et l'analyse aux Rayons X des différentes poudres utilisés, seraient néanmoins nécessaire a fin d'expliquer sur le plan fondamental le mécanisme d'adsorption du substrat et de préciser sur le plan pratique le meilleur adsorbant.
- ❖ l'identification des intermédiaires réactionnels lors de l'oxydation de l'éthyle violet par H₂O₂/UV et la dégradation par photolyse directe à différente longueur d'onde. Dans ce cas il est préférable d'utiliser des méthodes d'identification tell que l'analyse LC/MS qui permet la détermination exacte de la masse molaire de chaque pic. Ceci permettra l'établissement des différents mécanismes réactionnels.
- ❖ la toxicité des photoproduits. En effet, ces derniers peuvent être plus nuisibles que la molécule de départ.
- ❖ le suivi de la minéralisation du colorant dans le cas des procédés photochimiques.

Références bibliographiques

Andreozzi R., Caprio V., Insola A., and Marotta R., Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. *Catal Today*, **53**, 51-59, (1999).

Arslan I., Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation. *J. Hazard Mater.*, **85**, 3, 229-241, (2001).

Au W., Parhak S., Collie C.J., Hsu T.C., Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro. *Mutation Res.*, **58**, 269-276, (1978).

Avom J., Ketcha Mbadcam J., Matip M.R.L., Germain P., *J.African journal of science and technology*, **2**, 1-7, (2001).

Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, **55**, 1, 35-43, (2003).

Azmi W., Sani R.K., Banerjee U.C., Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enz. Microbioal Techn.*, **22**, 185-191, (1998).

Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F., *Active Carbon*, New York, (1988).

Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step to wards cleaner production. *The pollution research group*, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research commission, Volume 1 (2000).

Baxendal J.H., Wilson J.A., The photolysis of hydrogen peroxide at high light intensities. *Trans faraday Soc*, **53**, 344-356 (1957).

Bazer Bachi A., Oxydation des colorants par le réactif de fenton. Etude comparative avec l'ozone. D.E.A de chimie industrielle. INSA. Toulouse, (1980).

Bekouche Salim : Etude de l'adsorption du phénol sur TiO₂. Thèse Magistère. Université Mentouri Constantine, (2003).

Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilise dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine (2002).

Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.J., Ross A.B., Reactivity of HO₂⁻/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 1041-1100, (1985).

- Bircher K.G., Lem W., Simms K.M., Dussert B.W., Combination of UV oxidation with other treatment technologies for remediation of contaminated water., *J. Adv. Oxid. Technol*, **2**, 435–441, (1997).
- Blieffert C., Perraud R., *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets.*, : Université de Boeck, Paris, 102-318, (2001).
- Bolton J.R., Cater S.R., Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. 467–490, (1994).
- Boonamnuyvitaya V., Chaiya C., Tanthapanichakoon W., The preparation and characterisation of activated carbon from coffee residue, *J. Chem. Eng. Japan*, **37**, 1504-1512 (2004).
- Braun A.M., Maurette M.T et Oliveros E., Technologie Photochimique, *Presse Polytechniques Romandes*, (1986).
- Brillas E., Sauleda R., Casado J., Degradation of 4-chlorophenol by anodic oxidation, Electro-Fenton, Photoelectro-Fenton and peroxi-Coagulation processes, *J. Electrochem. Soc*, **145**, 3, 759-765, (1998).
- Brown M.A., Devito S.C., Predicting azo dye toxicity, *Critical review in Environ. Sc. and Technologies*, **12**, 405- 414, (1993).
- Bulut Y., Baysal Z., Removal of Pb(II) from wastewater using wheat bran., *J. Env. Mng*, **78**, 107- 113, (2006).
- Bumpus J.A., Brock B.J., Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol*, **54**, 1143-1150, (1988).
- Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO[•]/O^{•-}) in aqueous solution, *J. phys. Chem. Ref. Data*, **17**, 513-759, (1988).
- Caillère S., Hénin S. and Rautureau M., Minéralogie des argiles, *Masson*, Tomes 1 et 2, 184-189, (1982).
- Casero I., Sicilia D., Rubio S., Perez-Bendito D., Chemical degradation of aromatic amines by Fenton's reagent., *Wat. Res.*, **31**, 1985-1995, (1997).
- Chen C.C., Lu C.S., Chung Y.C., *Photochem J., Chem.* **181**, 120, (2006).
- Cho B.P., Yang T., Blankenship L.R., Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green, *Chem. Res. Toxicol*, **16**, 285-294, (2003).
- Colin-Cruz A., Barrera-Diaz C., Jiménez Maleon M.C.M., Activated Carbon from Sewage Suldges, *4th European Congress of Chemical Engineering ECCE 4*, GRANADA (Spain), (2003).

Combes R.D., Haveland-Smith R.B., A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, **2**, 101-243, (1982).

Cooper P., Color in dyes tuff effluent, the society of dyers and colorists, *Oxford: Aden Press*, (1995).

Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green, *Mutation research*, **506**, 55-63, (2003).

Damel S.G., *Trans. Farad. Soc.*, **47**, 13-45, (1951).

Delaat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination des molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain, interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3^{ème} cycle. Université de Poitiers, (1988).

Do D.D., Adsorption analysis: Equilibrium and Kinetics, *Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2)*, (1998).

Do J.S., Chen C.P., In-situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on the modified graphites, *J. Appl Electrochem*, **24**, 936-942, (1994).

Dogan M., Alkan M., *Chemosphere*, **50**, 517, (2003).

Dubin M.M., Radushkevich L.V., *Proc. Acad. Sci, USSR*, 331, (1947).

Duchaufour Ph., Southier B., *Masson, Paris*, **665**, 47-64, (1994).

Dussert B.W., *Advanced oxidation, UK: Industrial wastewater*, (1997).

Elovich S.Yu., Larinov O.G., Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents, *zv. Akad. Nauk. USSR, old. Khim Nauk*, **2**, 209-216 (1962).

Encyclopediia universalis, les colorants, (2008).

Fennimore J., Ruder G., Simmonite D., *U.S. Patent*, **4**, 076, 892, (1978).

Fernandes C., Lalitha V.S., Rao K.V.K., Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neo-plastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis*, **12**, 839-845, (1991).

Ferrandon O., Boubane H., Mazet M., Contribution de la validité de différents modèles, utilisé lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des sciences de l'eau*, **8**, 183-200, (1995).

- Ferrere M., *Industrie et nuisances*, **100**, 45-47, (1986).
- Freundlich H., On adsorption in solutions, *Z.physik. Chem*, **57**, 385-471, (1906).
- Ganesh R., Fate of azo dye in sludges, *Th : Chim*, Virginia polytechnic institute and state university, 193, (1992).
- Gau S.H., Chang F.S., Improves Fenton method to remove recalcitrant organic in landfill leachate, *Wat. Sci. Techn*, **34**, 7-8, 455-462, (1992).
- Ghosh D., Bhattacharyya K.G., *Appl. Clay Sci*, **20**, 295, (2002).
- Giles C.H., MC Evant M., Nakhawas S.W. and Smith D.J., *J.Chem.Soc.*, **3973**, (1960).
- Goi A., Trapido M., Hydrogen peroxide photolysis, Fenton reagent and photo-Fenton for the degradation of nitrophenols : a comparative study. *Chemosphere*, **46**, 913-922, (2002).
- Guivarch E., Trevin S., Lahitte C., Oturan M.A., Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, *Environ. Chem. Lett.*, **1**, 38-44, (2003)a.
- Guivarch E., Oturan N, Oturan M.A., Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent, *Environ. Chem. Lett*, **1**, 165-168, (2003)b.
- G.W., Robinson K., The structure of kaolinite, *Mineral. Mag*, **27**, 242, 253, (1946).
- Halsey G.D., The role of surface heterogeneity, *Advan catalysis*, **4**, 259-269, (1952).
- Hao O.J., Kim H., Chiang P.C., Decolorization of wastewater, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, **30**, 4, 449-505, (2000).
- Ho Y.S., Chiang C.C., Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption*, **7**, 139, 14, (2001).
- Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., Modelling the kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes, *ASCE J. Environ. Eng*, **122**, 1, 58-62, (1996).
- Jozja N., étude de matériaux argileux Albanais, Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, Thèse de doctorat de l'Université d'Orléans, (2003).
- Jun W., Guan Z., Zhaohong Z., Xiangdong Z., Fuyu W., Pingli K., *Water Research*, **40**, 2143 – 2150, (2006).
- Ko D.C.K., Tsang D.H.K., Porter F.J., McKay G., Applications of multipore model for mechanism identification during the adsorption of dye on activated carbon and bagasse pith, *Langmuir*, **19**, 722–730, (2003).

Kuo W.G., *WAT. Res*, **26**, 7, 881-886, (1992).

Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II, *Dyes Pigments*, **54**, 67-78, (2002).

Kwasniewska K., Biodegradation of crystal violet by oxidative red yeasts, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, **34**, 323-330, (1985).

Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J.Am.Chem. Soc*, **40**, 1361-1403, (1918).

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* **93**, 671-698, (1993).

Le Pluart L., Duchet J., Sautereau H., Halley P., Gerard J.F., Rheological properties of organoclay suspensions in epoxy network precursors *Appl. Clay Sci*, **25**, 207-219 (2004).

Le Pluart, L., Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux, Thèse de doctorat de L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, (2002).

Lisheng Z., Dobias B., *water treatment*, **7**, 221-232 (1992).

Luckham P. F., Rossi S., The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions, *Adv. Colloid Interface Sci.* **82**, 43-92, (1999).

Manahan S.E., *Environmental chemistry, 6e Ed, U.S.A.* : Lewis publisher, (1994).

Mering J., Pedro G., Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, *Bulletin du groupe français des argiles*, **21**, 1-30, (1969).

Mills C., Bull R.J., Cantor K.P., Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au canada*, **19**, 3, (1998).

Mineral Data Publishing, version 1.2, (2001).

Mohamed C. E., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer, Application aux herbicides phénylurées, Thèse pour de Doctorat Université de Marne-La-Vallée, (2004).

Monarrez I., Réventio M., les pesticides dans les sols, des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse doctorat, institue agronomique Paris-Grignon (2004).

Moreno-Castilla C., Rivera-Utrilla J., Lopez-Ramon M.V., Carrasco-Marin F., Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal, *Carbon*, **33**, 845–851, (1995).

Oturan M.A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutant : application to herbicide 2,4D, *J. Appl. Electrochem*, **30**, 475-482, (2000).

Oturan M.A., Pinson J., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated HO• radicals. *New J. Chem*, **16**, 705-710, (1992).

Ozacan A.S., Erdem B., Ozcan A., Adsorption of acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **266**, 73–81, (2005).

Pagga U., brown D., The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, **15**, 4, 479-491, (1986).

Patnaik P., A comprehensive guide to the hazardous properties of chemical substances, 2e Ed., New York : Wiley, 835-865, (1999).

Pédro G., Les minéraux argileux, dans Pédologie (2 - Constituants et propriétés du sol), Eds. Paris, 47-64, (1994).

Piccione S., Urbanic J.E., Impregnation of carbon with silver, *U.S. Patent*, **3**, 294, 572, (1966).

Pignatello J.J., Baehr K., Ferric complexes as catalysts for Fenton degradation of 2,4-D and metolachlor in soil, *J. environ Qual*, **23**, 365-369, (1994).

Planistat., pour le ministère de l'Ecologie et du développement durable de France, Consommation d'eau par secteurs industriels, mai (2002).

Pratap K., Lemley A.T., Fenton electrochemical treatment of aqueous atrazine and Metolachlor, *J. Agric Food Chem*, **46**, 3285-3291, (1998).

Raghavacharya C., Colour removal form industrial effluents – a comparative review of available technologies, *Chem. Eng. World*, **32**, 53-54, (1997).

Rao K.V.K., Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte by malachite green : a new liver tumor promoter, *Toxicol. Lett*, **81**, 107-113, (1995).

- Rook J.J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters, *Wat. Treat. Exam*, **23**, 234-243, (1974).
- Rio S., Faur-Brasquet C., Le Coq L., Le Cloirec P., Structure Characterization and Adsorption Properties of Pyrolyzed Sewage Sludge, *Environ. Sci. Technol*, **39**, 4249-4257, (2005).
- Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P., Oxidation of p-hydroxybenzoic acid by Fenton's reagent. *Wat. Res*, **35**, 2, 387-396, (2001).
- Santé Canada., Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999)a.
- Santé Canada., Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov (1999)b.
- Servais P., La matière organique dans les milieux naturels, presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 49, (1999).
- Suppan P., Principals of photochemistry, Monographs for teachers, *Chemical society*, **22**, (1972).
- Suzuki M., Adsorption engineering, New York, NY: *Elsevier Science Publishing Company*, (1991).
- Temkin M.I., Adsorption equilibrium and the kinetics of processes on non homogeneous surfaces and in the interaction between adsorbed and sorbed mols, *J. Phys. Chem (USSR)*, **15**, 296-332, (1941).
- Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., Lo C.C., Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, **289**, 333-338, (2005).
- U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre, (1996).
- Walker G.M., Weatherley L.R., COD removal from textile industry effluent: pilot plant studies, *Chem Eng. J*, **84**, 2, 125-131, (2001).
- Weber Jr., Adsorption in physicochemical processes for water quality control, Ed. By Metcalf R.L. et Pitts J.N, *Wiley interscience*, N.Y, **5**, 199-259, (1972).
- Weber Jr., DiGiano W.R., Process Dynamic in Environmental Systems, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1996).

Weber W.J., Morris J., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the Sanitary Engineering, Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers* **31**, 59, (1996).

Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G., The biotechnology approach to colors removal from textile effluent, *JSDC*, **114**, 38-41, (1998).

Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., *Environmental Technology*, **22**, 721-729, (2001).

Yatome C., Ogawa T., Koga D., Idaka E., Biodegradability of azo and triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *J. Soc. Dyers Colour*, **97**, 166-168, (1981).

Zahou M.L., Modélisation de l'adsorption sur charbon actif, Thèse de l'Université de Rennes, n° d'ordre **724**, 26-32, (1992).

Zarrouki., Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif. Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne, n° d'ordre 49 CD, (1990).

Zeldovitch J., Frepiata J., Chaussidon J., Jelli A., Chimie physique des phénomènes de surface, Masson e Cie, (1971).

Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, Rome, 15-21, October (2000).

Zollinger H., *Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments*, VCH, (1987).

Abstract

This study aimed to evaluate and to test the effectiveness of two different techniques, one non-destructive (adsorption on a variety of kaolin clay and activated carbon in powder) and the other destructive (photolysis and advanced oxidation process $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{(254\text{nm})}$), in the course of elimination in aqueous solution of a cationic dye: the ethyl violet or basic violet 4. Adsorption of ethyl violet (20 ppm) on the two supports is important and has led to different contact times: 60 minutes for the kaolinite, which corresponds to a virtual elimination of the dye (about 99%) and 90 minutes for the activated carbon in powder with an elimination of 98% of the substrate. The studies of factors such as: initial dye concentration, support mass, pH and agitation, have indicated that they have influenced the kinetics and adsorption capacity. However, the influence of ionic strength for the salts of mono and bivalent cations is not significant in the process of retention.

In photo chemistry, decolourization was first obtained by direct photolysis at 254, 310 and 365nm, where it was found that ethyl violet (10 ppm) was faster photolysis at 365 nm than 310 and 254 nm. The study of the effect of dye concentration on the direct photolysis showed that the percentage of discoloration of the solution increases when the initial concentration of the latter decreases, for the three wavelengths studied. To improve the efficiency of destruction, advanced oxidation processes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{(254\text{nm})}$ was used.

This efficiency seems to be related to $\bullet\text{OH}$ radicals produced in situ by the photo oxidation of H_2O_2 at 254 nm. The influences of factors such as emission intensity, the addition of H_2O_2 (up to a limit value 10^{-2}M), have accelerated the decolouration process of the substrate. The results showed that this process followed an apparent kinetic order of 1 to direct UV photolysis and also for the $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{(254\text{nm})}$ system. The effect of scavengers as alcohols, in the photo oxidation of the dye, is mainly due to $\bullet\text{OH}$ radicals.

Keywords: Ethyl violet, adsorption, kaolinite, activated carbon, salts, UV photolysis, H_2O_2 and alcohol.

المخلص

هذه الدراسة تهدف إلى اختبار فعالية تقنيّتين مختلفتين بين مهندمة للبنيد لمتزاز على نوع من صلصال الكاولين و مسحوق الفحم النشط) و مهندمة للبنية (التحلل الضوئي و عملية الأوكسدة المتقدمة (H₂O₂/UV) في عملية ازالة صبغ الإيثيل البنفسجي أو البنفسجي الأساسي في الوسط المائي. إمتد زاز صبغ الإيثيل البنفسجي (20 ppm) على صلصال الكاولين والفد ليشيك طون بنسبة كبيرة ب وقتياتص المختلفين : 60 دقيقة للكاولينيت مع نسبة قدرت بنحو 99% و 90 دقيقة لمسحوق الكربون النشط مع نسبة ازالة وصلت الى 98% . دراسة عوامل مثل التركيز الأولي للصبغ، كتلة الحامل، درجة الحموضة و سرعة المزلج ابارت انها قد تؤثر على قدرت و حركية الإدمصبياهران تأثير الفوة الايونية للاملاح الكاتيون ال احادي و ثنائي التكافؤ يكاد يكون منعدما على عملية التثبيت.

في الكيمياء الضوئية، تم نزع الصبغ بواسطة التحلل الضوئي المباشر 254, 310 و 365 نانومتر ، حيث تبين أن ازالة الإيثيل البنفسجي (10 ppm) ان أسرع عند 365 نانومتر من 310 و 254 نانومتر، ودراسة تأثير تركيز الصبغ على التحلل الضوئي المباشر، اظهر ريلتفكك اسرع عند 365 نانومتر منه عند 310 و 254 نانومتر.

لتحسين كفاءة الاختزال تم استعمال عملية الأوكسدة المتقدمة H₂O₂/UV (254nm) فاثير هذه العملية يكون مرتبط بحدوث ·OH عند 254 نانومتر. كما ان تأثيرات عوامل مثل كثافة الانبعاثات ، إضافة H₂O₂ إلى حد القيمة (10⁻²M) ، ساعدت على تسريع تلاشي الصبغ.

عملية ازالة صبغ الإيثيل البنفسجي تتبع حركية من الدرجة 1 و هذا في عملية التحلل الضوئي المباشر روك ذلك بالنسبة لنظام H₂O₂/UV (254nm). تأثير الكحول كعامل قانص يبين ان أكسدة الصبغ ترجع أساسا إلى الراديكال ·OH.

الكلمات المفتاحية : الأثيل البنفسجي ، الإمتزاز ، الكاولينيت ، الكربون النشط ، الأملاح ، التحلل الضوئي ، H₂O₂ والكحول.

Résumé

Cette étude a eu pour but d'évaluer et de tester l'efficacité de deux différentes techniques, l'une non destructive (adsorption sur une variété d'argile : la kaolinite et le charbon actif en poudre) et l'autre destructive (photolyse et procédé d'oxydation avancée $H_2O_2/UV_{(254nm)}$), dans le processus d'élimination en milieu aqueux d'un colorant cationique, l'éthyle violet ou le basic violet 4.

L'adsorption de l'éthyle violet (20 ppm), sur les deux supports est importante où elle a conduit à deux différents temps de contact : 60 minutes pour la kaolinite et qui correspond à une élimination quasi-totale du colorant, soit 99% environ, et 90 minutes pour le charbon actif en poudre avec une élimination de 98% de ce substrat.

L'étude des facteurs, tels que la concentration initiale en colorant, la masse du support, le pH et l'agitation, ont indiqué que ces éléments ont influé sur la cinétique et la capacité d'adsorption. Cependant, l'influence de la force ionique pour les sels de cations (mono et bivalent) est pratiquement insignifiante sur le processus de rétention.

En photo chimie, la décoloration a d'abord été obtenue par photolyse directe à 254, 310 et 365nm, où il a été constaté que l'éthyle violet (10 ppm) s'est photolysé plus rapidement à 365 nm qu'à 310 et 254 nm, L'étude de l'effet de concentration du colorant sur la photolyse directe a montré que le pourcentage de décoloration de la solution augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue, et cela pour les trois longueurs d'ondes étudiées. Afin d'améliorer le rendement d'élimination, le procédé d'oxydation avancé $H_2O_2/UV_{(254nm)}$ à été utilisé. Cette efficacité paraît être liée aux radicaux $\cdot OH$ produits in situ par la photo oxydation de H_2O_2 à 254 nm. Les influences de facteurs tels que: l'intensité d'émission et l'ajout de H_2O_2 (cependant jusqu'à la valeur limite de $10^{-2}M$), ont permis d'accélérer la décoloration de notre solution.

Ce processus suit une cinétique apparente d'ordre 1 pour la photolyse directe UV et également pour le système $H_2O_2/UV_{(254nm)}$. L'influence d'agents piègeurs comme les alcools, à démontré que la photo oxydation du colorant, est due principalement aux radicaux $\cdot OH$.

Mots clés : Ethyle violet, Adsorption, kaolinite, charbon actif, Sels, Rayonnement UV, Photolyse, H_2O_2 et alcool.