

## THESE de DOCTORAT LMD

Spécialité : Chimie

Intitulée

**Valorisation des déchets hospitaliers dans le traitement  
des eaux**

*Présentée par : M<sup>me</sup> BENNEKROUF Fatima Zohra*

Soutenu le 11/12/2025

Devant le jury :

Président	ZEHHAF Abdelhafid	Professeur	Université de Mascara
Examinateur	BELLIFA Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen
Examinateur	ARGOUB Kada	MCA	Université de Mascara
Co-rapporteur	OUADJENIA Fatima	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur	MAROUF Réda	Professeur	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2024/2025

# **REMERCIEMENT**

*Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a accordé la force, la patience, le courage, la volonté et la santé sans lesquelles mon travail n'aurait jamais pu voir la lumière de ce jour.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire matériau ; application à l'environnement (LMAE) et en collaboration avec laboratoire de l'hydraulique à l'université de Mascara.*

*Merci à toute ma famille et surtout mes parents et mon mari, merci à tous qui m'aide sans exception. Je les remercie pour leur soutien permanent.*

*Je tiens à remercier très sincèrement monsieur et madame MAROUF Réda et OUADJENIA Fatima, mes encadreurs et directeur de thèse. Qu'ils trouvent ici l'expression de mon profond respect et de ma profonde gratitude, pour son orientation, sa disponibilité, ses encouragements, ses précieux conseils. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoignée. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation de ce mémoire.*

*Je remercie également les membres de jury président et examinateurs : ZEHHAF Abdelhafid; ARGOUB Kada et BELLIFA Abderrahim qui ont bien voulu assister, examiner et juger ce travail.*

*Enfin, je remercie toute personne qui, de près ou de loin a contribué au bon déroulement et à la réalisation de cette thèse.*

# SOMMAIRE

*LISTE DES TABLEAUX*

*LISTE DES FIGURES*

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>9</b>
<b>CHAPITRE I</b>	
<b>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>14</b>
<b>CHAPITRE II</b>	
<b>CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE MACHEFERS</b>	<b>68</b>
<b>CHAPITRE III</b>	
<b>ADSORPTION DES COLORANTS PAR LE MACHFERE PURIFIE</b>	<b>85</b>
<b>CHAPITRE IV</b>	
<b>ADSORPTION DES COLORANTS PAR LE MACHFERE TRAITÉ BASIQUEMENT</b>	<b>117</b>
<b>CHAPITRE V</b>	
<b>ADSORPTION COMPÉTITIVE PAR LE MACHEFER</b>	<b>140</b>
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	<b>167</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1. Les générateurs de DAS dans la wilaya de Mascara.	28
Tableau I.2. Les résultats des calculs du gisement des D.A.S, dans la wilaya de Mascara.	29
Tableau I.3. Évolution du gisement de DAS.	30
Tableau I.4. Répartition des différentes filières de traitement des DAS	31
Tableau I.5. Principaux groupes chromophores et auxochromes	34
Tableau I.6. Procédés de traitement des colorants.	43
Tableau II.1. Composition chimique des mâchefers exprimée en pourcentage massique	72
Tableau II.2. Perte au feu du mâchefer.	80
Tableau II.3. Acidité du mâchefer.	80
Tableau II.4. Aire spécifique selon la méthode de BET.	82
Tableau III.1. Caractéristiques du jaune dispersé 3.	90
Tableau III.2. Caractéristiques du Bleu Remazol Brillant R.	92
Tableau III.3. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.	100
Tableau III.4. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.	101
Tableau III.5. Paramètres de linéarisation du modèle de D-R.	103
Tableau III.6. Constantes de modèle cinétique 1er ordre d'adsorption du DY3 et RBBR.	105
Tableau III.7. Constantes de modèles cinétique 2 <sup>eme</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR.	106
Tableau III.8. Constantes du modèle cinétique intra-particule.	108
Tableau III.9. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer purifié.	111
Tableau III.10. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DY3 par le mâchefer purifié à différentes concentrations initiale.	112
Tableau III.11. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RBBR par le mâchefer purifié à différentes concentrations initiale.	113
Tableau IV.1. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.	129
Tableau IV.2. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.	130
Tableau IV.3. Paramètres de linéarisation du modèle de D-R.	131
Tableau IV.4. Constantes de modèle cinétique 1er ordre d'adsorption du DY3 et RBBR.	133
Tableau IV.5. Constantes de modèles cinétique 2 <sup>eme</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR	135
Tableau IV.6. Constantes du modèle cinétique intra-particule.	137
Tableau IV.7. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer traité.	138
Tableau IV.8. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DY3 par le mâchefer.	140
Tableau IV.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RBBR par le mâchefer	140

Tableau V.1. Constantes d'absorption calculées à partir de la concentration de colorant dans le mélange	146
Tableau V.2. Constantes d'absorption calculées à partir de la concentration de colorant.	150
Tableau V.3. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les colorants sur MP.	154
Tableau V.4. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les colorants sur MTB.	154
Tableau V.5. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour les colorants sur le MP	155
Tableau V.6. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour les colorants sur le MTB	156
Tableau V.7. Constantes de linéarisation du modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MP	158
Tableau V.8. Constantes de linéarisation du modèle cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MTB	158
Tableau V.9. Constantes de modèles cinétique 2 <sup>eme</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MP	160
Tableau V.10. Constantes de modèles cinétique 2eme ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MTB	160
Tableau V.11. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le MP.	162
Tableau V.12. Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par MTB	162
Tableau V.13. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DY3 et RBBR par le MP	165
Tableau V.14. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DY3 et RBBR par le MTB	165

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1. Proportion des catégories de déchets produits par les soins de santé.	18
Figure I.2. Quand des gens fouillent les déchets, le risque de blessures par piqûres	19
Figure I.3. Diagramme schématique simplifié d'un incinérateur	21
Figure I.4. Les mâchefers d'incinération des déchets.	24
Figure I.5. Répartition du gisement des DAS par secteur.	29
Figure I.6. Colorant azoïque.	35
Figure I.7. Colorant anthraquinoniques.	36
Figure I.8. Colorant indigoïde.	36
Figure I.9. Colorant xanthènes.	36
Figure I.10. Colorant anthocyanines.	37
Figure I.11. Colorant triphénylméthanes	37
Figure I.12. Colorant phtalocyanines.	38
Figure I.13. Colorant nitrés et nitrosés.	38
Figure I.14. Colorant à mordant.	39
Figure I.15. Colorant directs.	40
Figure I.16. Phénomène d'adsorption.	49
Figure I.17. Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat	50
Figure I.18. Classification des isothermes selon Giles et al.	51
Figure II.1. Le mâchefer avant et après le tri.	70
Figure II.2. Broyeur de laboratoire.	70
Figure II.3. L'adsorbant obtenu à partir des déchets hospitaliers incinérés.	71
Figure II.4. Spectre infrarouge du mâchefer	73
Figure II.5. Diffractogramme du mâchefer brut.	75
Figure II.6. Diffractogramme du mâchefer traité.	76
Figure II.7. Clichés MEB du mâchefer brut	77
Figure II.8. Clichés MEB du mâchefer traité.	78
Figure II.9. Spectre EDS du mâchefer	79
Figure II.10. Détermination du point de charge nulle du mâchefer brut.	83
Figure II.11. Détermination du point de charge nulle du mâchefer traité.	83
Figure III.1. Colorant jaune dispersé	90
Figure III.2. Colorant Bleu Remazol Brillant R.	91
Figure III.3. Courbe d'étalonnage de RBBR.	93
Figure III.4. Courbe d'étalonnage de DY3.	94

Figure III.5. Influence du pH sur la fixation de DY3 et RBBR sur le mâchefer	95
Figure III.6 Effet du temps sur l'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer.	96
Figure III.7 Isotherme d'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer.	97
Figure III.8. Isothermes d'adsorption du DY3 par le mâchefer	98
Figure III.9. Isothermes d'adsorption du RBBR par le mâchefer	99
Figure III.10. Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer.	104
Figure III.11. Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer.	106
Figure III.12. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de DY3 par mâchefer	107
Figure III.13. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3.	111
Figure III.14. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR.	112
Figure IV.1. Courbe d'étalonnage de DY3.	122
Figure IV.2. Courbe d'étalonnage de RBBR.	123
Figure IV.3. Influence du pH sur la fixation de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité.	123
Figure. IV.4. Effet du temps sur l'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité	125
Figure IV.5. Isotherme d'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité	126
Figure IV.6. Isothermes d'adsorption du DY3 par le mâchefer traité	127
Figure IV.7. Isothermes d'adsorption du RBBR par le mâchefer traité	127
Figure IV.8. Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité	133
Figure IV.9. Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité	134
Figure IV.10. Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de DY3 par mâchefer	136
Figure IV.11. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3.	139
Figure IV.12. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR.	139
Figure V.1. Cinétique d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer purifié	147
Figure V.2. Cinétique d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB	147
Figure V.3. Isothermes d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer purifié	148
Figure V.4. Isothermes d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB	149
Figure V.5. Isothermes d'élimination de DY3 sur le mâchefer purifié.	151
Figure V.6. Isothermes d'élimination de RBBR sur le mâchefer purifié	151
Figure V.7. Isothermes d'adsorption de DY3 sur le MTB	152
Figure V.8. Isothermes d'adsorption de RBBR sur le MTB	152

Figure V.9. Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le MP	157
Figure V.10. Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB	157
Figure V.11. Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur MP.	159
Figure V.12. Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB	159
Figure V.13. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3 par MP	163
Figure V.14. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR par MP	163
Figure V.15. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3 par MTB	164
Figure V.16. Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR par MTB	164

## **INTRODUCTION GENERALE**

La pollution est une réalité très présente dans notre environnement, et ce, sous plusieurs formes complètement différentes. Tous ces types de pollution ne présentent pas le même degré de destruction, mais il demeure tout de même importance de reconnaître leur présence.

L'importance de la protection des milieux naturels et l'amélioration de la qualité des eaux ne cessent de croître et les différentes instances nationale et internationale chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes.

Les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, médecine,) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination de polluants impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme.

Parmi les polluants qui menacent notre environnement et surtout les eaux résiduaires c'est bien les colorants. Ces derniers sont largement utilisés dans diverses industries, telles que le textile, le papier et le cuir. Il existe plusieurs types de colorants, on peut citer les colorants dispersés, ils sont des composés aromatiques non ioniques. Ils peuvent être appliqués sur des fibres synthétiques telles que le polyester, le nylon, l'acétate, la cellulose et l'acrylique [1]. On peut citer également les colorants réactifs qui sont utilisés pour teindre la laine, le coton, le nylon, la soie et les acryliques modifiés, en raison de leur forte interaction avec de nombreuses surfaces de tissus synthétiques et naturels. Le rejet de colorants dans les cours d'eau peut nuire à l'environnement, car ils donnent à l'eau une couleur indésirable et réduisent la pénétration de la lumière solaire. La présence de colorants dans le milieu aquatique est une source de préoccupation majeure en raison de leurs risques potentiels pour la santé liés à leurs propriétés cancérogènes, mutagènes, allergènes et toxiques [2, 3].

Plusieurs études ont été consacrées à l'élimination des colorants par différentes techniques telles que les méthodes biologiques [4], les techniques membranaires [5], les procédés d'oxydation avancée [6] et l'adsorption [7]. Parmi ces méthodes, l'adsorption s'est avérée être un processus efficace et économique pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques [8].

Les adsorbants à faible coût comprennent les déchets naturels, agricoles et industriels. Ils sont intéressants en raison de leur disponibilité abondante à faible coût, voire nul, et de leur bonne performance pour éliminer les colorants des solutions aqueuses. Parmi ces adsorbants à faible coût, on trouve les mâchefers, utilisés pour l'élimination de plusieurs composés toxiques [9 -11]. Les mâchefers sont des résidus de la combustion du carbone ou du coke dans les fours industriels, ou

de celle des déchets solides municipaux dans les unités d'incinération. En général, les mâchefers représentent jusqu'à 25 % du total des mâchefers, tandis que les mâchefers constituent les 75 % restants. Les mâchefers peuvent également être obtenus à partir de déchets hospitaliers incinérés à des températures comprises entre 1 100 et 1 200 °C [12]. L'objectif principal du processus d'incinération des déchets hospitaliers est la destruction des organismes infectieux potentiellement présents dans les déchets et la réduction significative du volume et du poids des déchets. Les mâchefers sont principalement composés de silice, d'alumine et de fer, avec de faibles quantités de calcium, de magnésium, de sulfate, etc.

Une étude menée en 2007 par le ministère algérien de la santé auprès de 277 établissements de santé publics a révélé un poids annuel total de 41 728 tonnes de déchets médicaux, dont 6 653 tonnes sont infectieuses (16 %) [13]. Le service de l'environnement a recensé 252 tonnes/an de déchets médicaux dans la ville de Mascara, soit 690 kg/jour. Ces déchets doivent être traités et éliminés de manière contrôlée afin de préserver la santé publique et de prévenir la pollution environnementale.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail est de tenter de valoriser ces déchets de mâchefers en les utilisant comme adsorbant pour éliminer deux types de colorants synthétiques d'un milieu aqueux. L'expérience d'adsorption a été réalisée en deux étapes : dans un premier temps, les colorants réactifs et dispersifs ont été adsorbés séparément, puis les deux colorants ont été éliminés simultanément ce qu'on appelle adsorption compétitive. Pas de travaux antérieurs concernant l'adsorption de ces deux colorants en mélange. Les résultats du processus d'adsorption ont également été comparés. L'adsorbant a été obtenu à partir de déchets hospitaliers incinérés (Mascara, Algérie). Cependant, pour caractériser le matériau, des méthodes de fluorescence X, de DRX, de MEB et de SBET ont été utilisées. Les effets de diverses conditions d'adsorption, telles que le pH, le temps de contact et la température, ont été étudiés. Pour ajuster les données expérimentales d'adsorption, les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich ont été appliqués. Une étude cinétique a été réalisée à l'aide de modèles conventionnels. Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) ont également été calculés pour décrire le mécanisme d'adsorption.

La présente thèse est structurée en cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en trois parties, la première donne un aperçu sur les mâchefers. La seconde est réservée à exposer les généralités sur les colorants synthétiques, leurs caractéristiques et les procédés de leurs récupérations. La troisième partie expose le procédé d'adsorption en détail.

Le deuxième chapitre a pour objectif de discuter les résultats obtenus par les différentes techniques de caractérisation des matériaux minéraux (mâchefers purifié et traité chimiquement) : diffraction des rayons X (DRX), X- fluorescence, spectroscopie infrarouge et microscopie électronique à balayage (MEB). L'approche utilisée pour caractériser la texture des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K. A travers cette analyse (BET), l'aire spécifique, le volume poreux, l'aire de la surface externe ont été déterminé.

Le troisième chapitre portera sur l'étude d'adsorption de deux colorants par le mâchefer purifié. Les colorants choisis appartiennent à deux familles différentes, à savoir Jaune Dispersé 3 (DY3 colorant dispersif) et Bleu Remazole Brillant R (RBBR colorant réactif). Les résultats d'influence de certains paramètres comme le temps de contact et le pH sur l'adsorption des colorants par le mâchefer, seront exposés. Les isothermes, les modèles d'adsorption tels que Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R) suivie d'une étude cinétique détaillée et thermodynamique y sont également présentées.

Le quatrième chapitre présente les résultats et les discussions concernant la récupération les deux colorants DY3 et RBBR par le mâchefer traité chimiquement. Cette section sera destinée à l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption. Pour l'étude cinétique nous avons utilisé plusieurs équations telles que le pseudo-premier ordre, le pseudo- second ordre et la diffusion, l'étude thermodynamique est également détaillée dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre traite l'adsorption compétitive des deux colorants DY3 et RBBR. Nous exposons les résultats de l'étude des isothermes en appliquant les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. Pour l'étude cinétique nous avons utilisé plusieurs équations telles que le pseudo-premier ordre et pseudo second ordre et le modèle de la diffusion. L'étude thermodynamique a été également examinée.

## Références bibliographiques

- [1]. T. Markandeya, S.P. Shukla, N. Dhiman, D. Mohan, G.C. Kisku, S. Roy, J. Hazard. Toxic Radioact. Waste 21(4), 04017017 (2017).
- [2]. O.A. Saputra, A.H. Rachma, D.S. Handayani, Indones. J. Chem. 17(3), 343 (2017).
- [3]. T. Erdogan, F.O. Erdogan, Anal. Lett. 49(7), 917 (2015).
- [4]. M. Suzuki, Y. Suzuki, K. Uzuka, Y. Kawase, Chemosphere 259, 127470 (2020).
- [5]. T. Ahmad, C. Guria, A. Mandal, Process Saf. Environ. 116, 703 (2018).
- [6]. C. Anushree, J. Philip, Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 567, 193 (2019).
- [7]. R. Ben Arf, S. Karoui, K. Mougin, A. Ghorbal, Euro-Mediterr. J. Environ. Integr. 2(1), 20 (2017).
- [8]. T.R. Das, S. Patra, R. Madhuri, P.K. Sharma, J. Colloid Interface Sci. 509, 82 (2018).
- [9]. Y. Wang, L. Huang, R. Lau, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 60, 275 (2016).
- [10]. H. Zhou, R. Bhattarai, Y. Li, S. Li, Y. Fan, Resour. Conserv. Recycl. 14 (2016)
- [11]. B.M.K. Range, K.A. Hawboldt, J. Environ. Chem. Eng. 6(4), 5401 (2018).
- [12]. U.S. Environmental Protection Agency, Medical Waste Management and Disposal (Pollution Technology Review No. 200, USA, 1991)
- [13]. Z. Benjoudi, F. Taleb, F. Abdelmalek, A. Addou, Waste Manag. 29, 1383 (2009).

# **CHAPITRE I**

## **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

### **Partie I**

#### **LES MACHEFERS**

<b>I.1.1 Introduction</b>	<b>17</b>
<b>I.1.2 Définitions</b>	<b>17</b>
<b>I.1.3 Classification des déchets hospitaliers</b>	<b>18</b>
<b>I.1.4 Le risque associé aux déchets de soins médicaux</b>	<b>18</b>
I.1.4.1 Les risques professionnels et de santé publique	18
I.1.4.2. Les risques indirects via l'environnement.	19
<b>I.1.5 Traitement de déchets médicaux</b>	<b>19</b>
I.1.5.1 Technologies de traitement à base de vapeur	20
I.1.5.2 Incinération	21
I.1.5.3 Techniques de traitement thermique	21
I.1.5.4 Produits de l'incinération	22
<b>I.1.6 Mâchefers</b>	<b>23</b>
I.1.6.1 Définition	23
I.1.6.2. Origine des mâchefers	24
I.1.6.3. Traitement des mâchefers	24
I.1.6.4. Caractéristiques des mâchefers	25
I.6.4.1. Caractéristiques physiques	25
I.6.4.2. Caractéristiques chimiques de la fraction minérale	25
I.6.4.3. Caractéristiques chimiques de la fraction organique	26
I.6.4.4. Caractéristiques minéralogiques	26
<b>I.1.7. Utilisation des mâchefers</b>	<b>27</b>
<b>I.8. Etude de plan de gestion des DAS dans la wilaya de Mascara</b>	<b>27</b>
I.8.1. Etat de lieu des déchets d'activités de soin DAS	27
I.8.2. Synthèse gisement des DAS	29
I.8.3. Evolution probable du gisement de DAS par aire géographique	30
I.8.4. Pratiques de gestion des DAS	30
I.8.5. Traitement actuel applique aux DAS au niveau de la wilaya	30

## Partie II

### LES COLORANTS

<b>I.2.1 Historique des colorants</b>	<b>35</b>
<b>I.2.2 Définition</b>	<b>36</b>
<b>I.2.3 Nature des colorants</b>	<b>36</b>
<b>I.2.4 Classification des colorants</b>	<b>36</b>
<b>I.2.4.1 Classification selon la structure chimique</b>	<b>37</b>
<b>I.2.4.2 Classification selon le domaine d'application</b>	<b>40</b>
<b>I.2.5 Applications des colorants</b>	<b>43</b>
<b>I.2.6 Impact des colorants sur l'environnement</b>	<b>43</b>
<b>I.2.7 Toxicité des colorants</b>	<b>44</b>
<b>I.2.8 Procédés de traitement des rejets de textiles</b>	<b>45</b>
<b>I.2.8.1 Procédés biologiques</b>	<b>46</b>
<b>I.2.8.2 Procédés chimiques</b>	<b>46</b>
<b>I.2.8.3 Procédés physiques</b>	<b>48</b>

## Partie III

### ADSORPTION

<b>I.3.1 Définition</b>	<b>51</b>
<b>I.3.2 Principe</b>	<b>51</b>
<b>I.3.3 Description du mécanisme d'adsorption</b>	<b>52</b>
<b>I.3.4 Classification des isothermes d'adsorption</b>	<b>53</b>
<b>I.3.5 Modélisation des isothermes d'adsorption</b>	<b>55</b>
<b>I.3.6 Cinétique d'adsorption</b>	<b>59</b>
<b>I.3.7 Chaleur d'adsorption</b>	<b>62</b>
<b>I.3.8 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption</b>	<b>62</b>
<b>I.3.9 Applications de l'adsorption</b>	<b>63</b>

## REFERENCES

## **CHAPITRE I**

### **SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE**

La synthèse bibliographique présentée dans ce chapitre est divisée en trois parties. La première partie est consacrée aux généralités sur les mâchefers. La deuxième partie représente les colorants synthétiques, leurs propriétés physicochimiques, leurs impacts environnementaux ainsi que les différents procédés de traitements des rejets contenant des colorants. La dernière expose des généralités sur le phénomène d'adsorption.

## Partie I

### LES MACHEFERS

#### **I.1.1 Introduction**

L'élimination des déchets produits par les hôpitaux, les laboratoires et les cabinets médicaux commençait à mobiliser l'opinion et les pouvoirs publics.

Aujourd'hui, la question des déchets à l'hôpital se pose avec de plus en plus d'acuité. Diverses publications et enquêtes ont montré que les conditions actuelles d'élimination des déchets solides hospitaliers ne sont pas toujours satisfaisantes. Si cette situation peut se comprendre, cela n'implique pas que l'on ne tente pas d'y remédier. En effet, en matière d'élimination des déchets, les établissements de soins publics et privés sont concernés à double titre :

- ❖ En tant que producteurs de déchets et donc responsables de leur bonne élimination
- ❖ En tant qu'acteurs de santé publique sociaux d'une bonne hygiène pour la protection de la population.

L'élimination des déchets hospitaliers peut se faire avec plusieurs techniques ou technologies (enfouissement, encapsulation, mise en décharge, incinération, désinfection). L'incinération est actuellement parmi les technologies les plus sûres et les plus maîtrisables. Ce mode de traitement peut générer des effluents gazeux (toxiques) et des résidus solides (cendres et mâchefers).

Ce chapitre donne un aperçu sur les déchets hospitaliers et les mâchefers d'une part et d'autre part il expose des données réelles suites d'une étude de cas de gestion des déchets hospitaliers dans la wilaya de Mascara. Cette étude nous a permis d'avoir une idée sur la situation actuelle en termes de quantité générée par les différents établissements de santé au niveau de cette wilaya et le mode de gestion utilisé pour traiter et éliminer ce type de déchet.

#### **I.1.2 Définitions**

##### **a. Définition d'un déchet**

Un déchet est un débris, un résidu considéré comme indésirable et sans valeur pour la personne qui s'en débarrasse. Le terme « déchet » revêt une signification particulière selon les pays, les cultures et même les personnes. Selon la loi N° 01-19 du 12 décembre 2001, parue dans le journal officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire du 15 décembre 2001 portant sur « La gestion, le contrôle et l'élimination des déchets », on entend par

déchet : tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation et plus généralement toute substance ou produit et tout bien meuble, dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou d'éliminer» [1]. Il existe plusieurs types de déchets, à savoir : déchets ménagers, déchets industriels, déchets hospitaliers (déchets d'activité de soins), etc.

### **b. Définition de déchets d'activité de soins**

La loi 01 -19 du 12/12/2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets définit les déchets d'activité de soins tous déchets issus des activités de diagnostic, de suivi et de traitement préventif ou curatif, dans les domaines de la médecine humaine et vétérinaire [2].

#### **I.1.3 Classification des déchets hospitaliers**

L'article 3 du décret exécutif n° 03-478 du 9 décembre 2003 classe les déchets d'activités de soins en trois catégories :

- ✓ Les déchets anatomiques (issus des blocs opératoires et des salles d'accouchements),
- ✓ Les déchets infectieux (micro-organismes ou leurs toxines, déchets piquants et coupants),
- ✓ Les déchets toxiques (produits pharmaceutiques périmés, produits chimiques et de laboratoire, les acides, etc.)

Une autre classification plus détaillée a été mise en œuvre, qui classe les déchets hospitaliers en six catégories [3] :

- Déchets généraux
- Déchets biomédicaux
- Déchets pharmaceutiques
- Déchets chimiques
- Déchets radioactifs
- Déchets recyclables

### **a. Déchets généraux**

Lorsqu'ils sont gérés selon les pratiques et les règlements en vigueur, les déchets généraux ne constituent pas un risque pour la santé des personnes ou une menace pour l'environnement. Les déchets de bureau et les résidus issus des services alimentaires, ainsi que les emballages

font partie de cette catégorie. On y trouve également différents déchets liés aux soins, tels que des cathéters, des plâtres, des déchets de dialyse, etc.

**b. Déchets biomédicaux**

Les déchets biomédicaux incluent les déchets anatomiques humains, les déchets anatomiques animaux, et les déchets non anatomiques (p. ex. les vaccins de souche vivante, les tissus biologiques, les cultures cellulaires, les objets piquants, tranchants ou cassables en contact avec du sang, des liquides ou des tissus biologiques, etc.). Un contenant de sang de même que tout matériel ayant été imbibé de sang constituent aussi des déchets biomédicaux.

**c. Déchets pharmaceutiques**

Les déchets pharmaceutiques incluent les résidus des médicaments, des médicaments dangereux (toxiques et cytotoxiques), des produits servant à la préparation des médicaments, ainsi que de certains produits dangereux.

**d. Déchets chimiques**

Les déchets chimiques comprennent les réactifs de laboratoire, les révélateurs photographiques, les désinfectants, les solvants, etc. Ils incluent aussi les objets qui contiennent des métaux lourds (les thermomètres). Les déchets de cette catégorie se présentent, dans la majorité des cas, sous forme liquide, et certains possèdent des propriétés corrosives, explosives, inflammables ou toxiques qui en font des matières dangereuses.

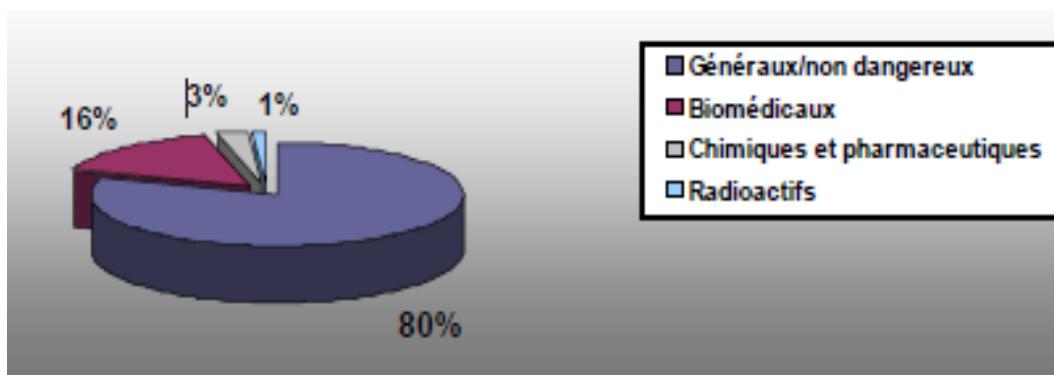
**e. Déchets radioactifs**

Cette catégorie réfère à toute matière pour laquelle aucune utilisation n'est prévue et qui contient des radio-isotopes (phosphore-32, soufre-35, etc.) en concentration supérieure aux valeurs que les autorités compétentes jugent admissibles dans les matériaux propres à une utilisation sans contrôle (Association internationale de l'énergie atomique). Les liquides, les solides (seringues, flacons de verre, etc.) et les gaz contaminés par des radio-isotopes composent cette catégorie de déchets.

**f. Déchets recyclables**

Parmi les matières recyclables, on trouve le papier, le carton, le plastique et le métal non contaminé, le verre, les piles et les matériaux de construction.

Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), environ 80 % des déchets liés aux soins de santé ne sont pas dangereux ; les 20 % restant incluent le matériel infectieux, toxique ou radioactif. Les proportions des différentes catégories de déchets sont présentées dans la figure (I.1) suivante (excluant les déchets recyclables).



**Figure I.1.** Proportion des catégories de déchets produits par les soins de santé.

#### I.1.4 Le risque associé aux déchets de soins médicaux

Toutes les personnes exposées aux déchets de soins médicaux dangereux courrent, potentiellement le risque d'être blessées ou infectées. Ce groupe comprend [4] :

- Le corps médical : docteurs, infirmiers et infirmières, le personnel sanitaire et de maintenance des hôpitaux ;
- Les patients internes ou externes recevant des traitements dans les établissements sanitaires aussi bien que leurs visiteurs ;
- Les travailleurs des services de soutien liés aux établissements sanitaires tels que : les services de buanderie, les services de manipulation des déchets et de transport ;
- Les travailleurs des installations d'élimination des déchets, y compris les ramasseurs d'ordures ;
- Le grand public, et plus spécifiquement, les enfants jouant avec des objets qu'ils peuvent trouver dans les déchets à l'extérieur des établissements sanitaires, lorsque ceux-ci leur sont directement accessibles.

L'appui aux gouvernements dans la mise en œuvre de processus adéquats pour minimiser les risques généraux liés au traitement des déchets de soins médicaux, demeure le premier objectif de nos autorités. Les options de gestion et de traitement des déchets doivent d'abord protéger les personnels de la santé et les populations et, minimiser les impacts indirects sur l'environnement de l'exposition aux déchets de soins médicaux.

##### I.1.4.1 Les risques professionnels et de santé publique

Pendant la manipulation des déchets, le personnel médical et de service, ainsi que les travailleurs sanitaires, peuvent être blessés si les déchets n'ont pas été correctement conditionnés. De ce point de vue, les objets piquants et tranchants sont considérés comme une des catégories de déchets les plus dangereux. Beaucoup de blessures ont lieu parce que les

aiguilles de seringues ou autres objets tranchants n'ont pas été collectés dans des boites sécurisées ou, que ces boites ont été trop chargées. Dans les sites de dépôts des déchets, les ramasseurs d'ordures peuvent également être en contact avec des déchets infectieux, au cours de leurs activités de recyclage, si ces déchets n'ont pas été correctement traités ou éliminés [4].

Le grand public peut être infecté par des déchets de soins médicaux soit directement ou indirectement par plusieurs voies de contaminations. Déposer des déchets de soins médicaux dans des espaces ouverts peut avoir de graves effets négatifs sur les populations. Les pratiques de « recyclage » qui ont été rapporté particulièrement, la réutilisation de seringues est certainement le problème le plus sérieux dans les pays en voie de développement (figure I.2).



**Figure I.2.** Quand des gens fouillent les déchets, le risque de blessures par piqûre d'aiguilles augmente considérablement.

#### I.1.4.2. Les risques indirects via l'environnement

En définitive, le dépôt des déchets de soins médicaux dans des zones non contrôlées peut avoir un effet environnemental direct par la contamination des sols et des nappes souterraines. Pendant l'incinération, si un filtrage propre n'est pas effectué, l'air peut également être pollué et causé des maladies à la population environnante. Ceci doit être pris en compte dans le choix de méthodes de traitement et d'élimination des déchets en réalisant une rapide évaluation d'impact environnemental [4].

#### I.1.5 Traitement de déchets médicaux

En général, les déchets chimiques, pharmaceutiques et radioactifs, devraient être traités conformément aux réglementations internationales et locales. Il faudrait généralement utiliser de préférence la décontamination des déchets infectieux et piquants, coupants et tranchants par la vapeur d'eau (ex : autoclavage) ou par d'autres technologies alternatives à l'incinération (PNUE, 2003) [5].

### **I.1.5.1 Technologies de traitement à base de vapeur**

Les technologies de traitement à base de vapeur sont utilisées pour désinfecter/stériliser des déchets hautement infectieux, des déchets infectieux et des déchets piquants/coupants/tranchants en les soumettant à la chaleur et à la vapeur pendant une durée définie, en fonction de la taille de la charge et du contenu. L'action combinée de la vapeur saturée et de la chaleur tue les microorganismes [5].

On peut combiner le traitement à la vapeur avec des méthodes de transformation mécaniques comme le déchiquetage, le broyage et le compactage pour réduire le volume des déchets ; mais il ne détruit pas les agents pathogènes. Les broyeurs et les mélangeurs peuvent améliorer le taux de transfert de chaleur et exposer plus de surfaces des déchets pour le traitement.

Le traitement à base de vapeur peut être réalisé par les moyens (appareils) suivants [5] :

#### **a. Autoclavage :**

L'autoclavage est le type le plus courant de traitement à la vapeur et utilise de la vapeur saturée sous pression pour décontaminer les déchets. L'air potentiellement infecté évacué de l'autoclave est filtré de manière efficace (ex : par un filtre à particules à haute efficacité (HEPA)). Les autoclaves fonctionnent à une température de 121 °C à 134 °C. Les autoclaves n'ayant pas de broyage intégré devraient s'assurer que l'air soit retiré de la chambre de l'autoclave avant que les déchets ne soient décontaminés (ex : par une pompe à vide), car l'air restant dans les déchets peut inhiber l'efficacité de décontamination de l'autoclavage.

#### **b. Micro-ondes :**

La technologie des micro-ondes chauffe l'eau contenue dans les déchets par l'énergie des micro-ondes. Certains dispositifs à base de micro-ondes comprennent des systèmes de transformation comme le déchiquetage. Les déchets traversent une déchiqueteuse et sont transportées à travers un transporteur à vis (vis sans fin) où ils sont exposés à la vapeur et chauffées à 100 °C par des générateurs de micro-ondes.

#### **c. Traitement thermique par frottement :**

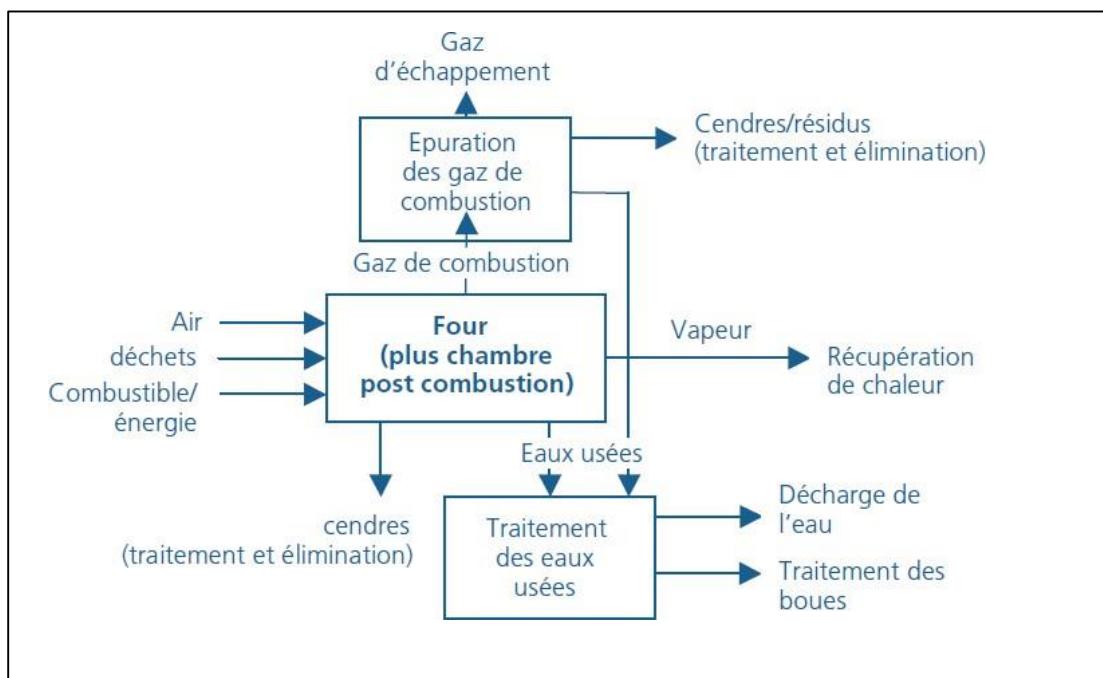
Ce traitement est basé sur le frottement et le broyage des déchets dans un environnement humide. Le traitement s'effectue à l'intérieur d'une chambre au moyen d'un rotor à grande vitesse. La température augmente à 150 °C et elle est maintenue pendant le temps nécessaire à la décontamination. Lorsque tout le liquide contenu dans les déchets s'est évaporé, on le soumet à des conditions sèches et surchauffées. Le résidu est un produit sec avec un volume réduit.

### I.1.5.2 Incinération

C'est un traitement thermique des déchets qui consiste en une combustion des déchets suivie d'un traitement des fumées. L'incinération réduit le poids des déchets de 80%. Les cendres ne doivent pas dépasser 3% du poids initial.

Il doit comporter deux modules obligatoires qui sont la combustion et l'incinération constituée de deux fours [6]:

- **Le premier** : Où sont incinérés les déchets, il peut être à grille, tournant ou à lits fluidisés. La température doit atteindre au minimum 850 °C.
- **Le deuxième** : Pour la postcombustion des fumées, le temps de contact fumées-chaleur doit être de deux secondes (supérieure à 800 °C pour les DASRI, 1100 à 1200°C pour les DRCT admis à l'incinération).



**Figure I.3.** Diagramme schématique simplifié d'un incinérateur

### I.1.5.3 Techniques de traitement thermique

Il existe plusieurs techniques de traitement thermique selon le type de four [7] :

#### a. Four rotatif

La combustion de déchets de soins de santé peut être réalisée dans de petits fours rotatifs (par ex. dans l'hôpital), ou de manière plus courante, dans des installations plus grandes qui assurent le traitement de plusieurs fractions dangereuses de déchets.

Dans les fours à tambour rotatif, les déchets sont incinérés à une température de 1000°C à 1200 °C du tambour rotatif, ils passent dans la chambre de post- combustion, si bien que les déchets dangereux sont complètement détruits par le feu.

### **b. Incinérateur à grille**

L'incinération de déchets de soins de santé, dans des incinérateurs municipaux, demande des adaptations spéciales. Si des déchets médicaux infectieux doivent être brûlés dans un incinérateur de déchets municipaux, ils doivent être désinfectés et stérilisés, avant d'être introduits dans l'incinérateur, dans des conteneurs appropriés, puis chargés automatiquement. Il faut éviter auparavant de faire des mélanges de déchets infectieux avec d'autres types de déchets, et aussi de faire des manipulations manuelles.

### **c. Incinérateur à lit fluidisé**

L'incinérateur à lit fluidisé est une chambre de combustion revêtue, en forme de cylindre vertical. Dans la partie inférieure, un lit de matière inerte (par ex. du sable ou des cendres) placée sur une grille ou une plaque de distribution, est fluidisé par de l'air. Le déchet à incinérer est approvisionné en continu dans le lit fluidisé de sable, à partir du haut, ou par le côté. De l'air préchauffé est introduit dans la chambre de combustion par des ouvertures faites dans la plaque de fond, formant avec le sable contenu dans la chambre de combustion, le lit fluidisé. Le séchage, la volatilisation, la mise à feu et la combustion ont lieu dans le lit fluidisé. La température, dans l'espace surplombant le lit, est généralement entre 850 et 950°C. Au-dessus de la matière du lit fluidisé, un tablier est conçu pour permettre la rétention des gaz dans la zone de combustion. En raison du bon mélange dans le réacteur, les systèmes d'incinération à lit fluidisé bénéficient d'une distribution uniforme des températures et de l'oxygène, ce qui permet un fonctionnement bien stabilisé.

#### **I.1.5.4 Produits de l'incinération**

La combustion des déchets produits deux catégories d'effluents [8, 9] :

##### **a. Effluents gazeux**

Ils sont dus à la présence des gaz contenant d'une part, des polluants minéraux tels que l'acide chlorhydrique, le fluor, l'oxyde d'azote (NO, NO<sub>2</sub>), l'oxyde de soufre (SO<sub>2</sub>), l'oxyde de carbone (CO, CO<sub>2</sub>) et d'autre part des polluants organiques constitués principalement par les dioxines. Ces derniers sont des composés faisant partie des hydrocarbures aromatiques poly chlorés, très toxiques, ils ont un effet cancérogène. D'autres composés s'y ajoutent à savoir les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP, les polychlorobiphényle PCB, etc.

## **b. Effluents solides**

Ce sont les mâchefers, les cendres volantes et les résidus d'épuration des fumées :

### ➤ Les mâchefers

Ont l'aspect d'un solide grisâtre, très hétérogène, ils contiennent de nombreux éléments métalliques.

### ➤ Cendres volantes

Les cendres sont des particules sous forme de poudre grisâtre entraînées par les gaz de combustion. Les cendres volantes peuvent être utilisées comme remblai de carrière en vue de récupérer des terrains.

### ➤ REFIOM

Sous le terme de REFIOM (résidus d'épuration des fumées d'incinération des ordures ménagères) est regroupé l'ensemble des résidus résultant des traitements des fumées d'incinération. Ils sont constitués d'une part de substances minérales dépourvues de nocivité (silice, calcaire) qui constituent la majeure partie de ces résidus (jusqu'à 90%), d'autre part de métaux, notamment des métaux lourds.

## **I.1.6 Mâchefers**

### **I.1.6.1 Définition**

Le mâchefer est un résidu de la combustion du charbon ou du coke dans les fours industriels ou bien de celle des déchets ménagers dans les unités d'incinération de déchets non dangereux (UIDND), on parle alors de mâchefers d'incinération des déchets non dangereux (MIDND). Les mâchefers se présentent sous la forme d'agrégat composés de métaux, de verre, de chaux, d'imbrulés et d'eau (figure I.4).



**Figure I.4.** Les mâchefers d’incinération des déchets

#### **I.1.6.2 Origine des mâchefers**

Les mâchefers sont des scories retirées des foyers où se fait la combustion des déchets. Après combustion, les mâchefers sont extraits des foyers, en général par des poussoirs, et refroidis par voie humide, on parle « d’extinction » des MIOM (mâchefer d’incinération des ordures ménagères). Ils contiennent alors entre 20 et 30% d’eau et ont l’aspect d’un grave gris sombre hétérogène. Ce grave consiste en un mélange de verre, de silice, d’alumine, de calcaire, de chaux, d’imbrûlés, d’eau et enfin de métaux lourds (à l’état de traces) dont la teneur totale peut atteindre 1%. Les grosses pièces ( $> 200$  mm) sont généralement éliminées par criblage [10].

La phase de valorisation de ces mâchefers est précédée d’une phase de caractérisation des mâchefers qui est une étape indispensable, et même obligatoire au vu de la réglementation.

#### **I.1.6.3 Traitement des mâchefers**

En sortie de four les mâchefers sont refroidis, criblés pour retirer les plus gros imbrûlés. Les mâchefers sont alors soumis à un test de lixiviation, 100g sont plongés dans 1L d’eau et on mesure la solubilisation de métaux lourds (plomb, mercure, cadmium ...). Selon les résultats les mâchefers sont soit directement valorisables, soit valorisables après maturation, soit doivent être stockés en centre d’enfouissement

La maturation fait appel au pouvoir de carbonatation (par le CO<sub>2</sub> atmosphérique) de la chaux présente dans les mâchefers, qui fait baisser le pH et stabilise les caractéristiques chimiques de mâchefers (précipitations des métaux lourds) [11].

#### **I.1.6.4 Caractéristiques des mâchefers**

##### ➤ **Caractéristiques physiques**

###### **a. Aspect général**

Les mâchefers se présentent sous la forme d'un mélange grisâtre très hétérogène, de métaux ferreux et non ferreux, de céramiques, verres et autres minéraux.

Toutefois, les mâchefers peuvent être divisés en trois catégories suivant leur aspect extérieur [12] :

- Mâchefers de type vitreux qui sont en partie noirs avec une surface brillante et une structure dense ;
- Mâchefers de type poreux qui sont marron-gris, marron-rougeâtre ou gris ;
- Mâchefers de type microcristallin qui ont une structure dense.

###### **b. Masse volumique**

La masse volumique du matériau sec après concassage et dé-ferraillage est comprise entre 1100 et 1200 kg/m<sup>3</sup>. La masse volumique réelle est de l'ordre de 2500 kg/m<sup>3</sup> [13].

###### **c. Taux de matières imbrûlées (perte au feu)**

Ces matières proviennent des fractions pyrolyses mais non brûlées, à cause d'un temps de séjour insuffisant ou de la protection de la flamme par d'autres constituants. La perte au feu est la masse de matériau perdue après chauffage à l'air à 500°C pendant quatre heures [14]. Elle est exprimée en pourcentage en masse.

La perte au feu permet d'estimer l'efficacité du système de combustion car elle correspond à la teneur en carbone organique (majoritaire) et à l'eau d'hydratation liée. Elle inclut, en outre, une partie de carbone minéral (carbonates). De ce fait, la valeur de la perte au feu est toujours supérieure aux taux de carbone organique proprement dit.

##### ➤ **Caractéristiques chimiques de la fraction minérale**

Les caractéristiques d'un mâchefer dépendent grandement du lieu et du moment où il a été produit et ce par l'intermédiaire de :

- La composition des déchets ;
- La qualité de l'incinération, fonction entre autres du type de four, de l'excès d'air utilisé, de la température, du temps de séjour...

La composition élémentaire moyenne des mâchefers (étude réalisée sur une vingtaine d'échantillons) est la suivante [10] :

- Les éléments majoritaires ( $> 10000 \text{ mg/kg}$ ) présents dans les mâchefers classés par ordre décroissant d'abondance sont : O, Si, Fe, Ca, Al, Na, K et C. Ces éléments représentent 80 à 90% de la masse du mâchefer.
- Les éléments minoritaires ( $> 1000 \text{ mg/kg}$  et  $< 10000 \text{ mg/kg}$ ) sont composés de : Mg, Ti, Cl, Mn, Ba, Zn, Cu, Pb et Cr.
- Les éléments traces ( $< 1000 \text{ mg/kg}$ ) regroupent les éléments suivants : Sn, Sb, V, Mo, As, Se, Sr, Ni, Co, Ce, Ag, Hg, B, Br, F et I.

#### ➤ **Caractéristiques chimiques de la fraction organique**

L'observation d'un stock de mâchefer frais, permet souvent d'identifier la présence d'imbrûlés de type, papier, cartons, fragments de coton, fibres synthétiques, fragments d'os.... Cette matière organique représente 1 à 5% (exprimée en imbrûlés) de la masse sèche des mâchefers. La matière organique est majoritairement constituée de cellulose et lignine provenant de déchets ayant mal brûlés. Les autres constituants plus faiblement représentés, sont extractibles à l'eau ou dans une moindre mesure par des solvants organiques apolaires. Les substances extractibles à l'eau sont constituées par des substances humiques, des acides carboxyliques et divers composés hydroxylés. Les substances extractibles par solvants organiques apolaires sont des alcanes linéaires ( $12 < n < 36$ , avec n : nombre de carbone), des acides gras saturés, des polluants plus persistants notamment des HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques, composés toxiques générés en condition de pyrolyse), des PCB (diphényle poly-chlorés) ou encore des dioxines et furanes à l'état de traces [15,16].

#### ➤ **Caractéristiques minéralogiques**

L'observation au microscope optique permet de mettre en évidence l'existence de deux phases distinctes. Une partie dite « scoriacée » de faible densité. Macroscopiquement, elle a un aspect vitreux et est de couleur noirâtre. Elle est hétérogène car elle concentre les résidus de fusion tels les verres de bouteilles, les débris métalliques ou les granulats naturels. Elle contient à la fois des minérales basses températures qui se forment dès la sortie du four et du verre comportant des minéraux microlitiques de haute température. Une partie dite « vitreuse » formée à partir de la fusion partielle ou totale des déchets. Elle est riche en silicium, calcium, sodium et aluminium avec plus ou moins de fer. Cette composition varie en fonction de la nature des déchets [17, 18].

### **I.1.7 Utilisation des mâchefers**

Les mâchefers peuvent être utilisés principalement dans quatre domaines [19] :

- Valorisation en génie civil (en technique routière) ;
- Récupération de divers matériaux contenus dans les mâchefers comme les métaux ferreux, l'aluminium, etc. ;
- Déchlorurassions de fumées d'incinération d'OM, chargées en HCl ;
- Épuration des lixiviats de décharge.

### **I.1.8 Etude de plan de gestion des DAS dans la wilaya de Mascara**

Dans cette partie on va exposer quelques données réelles fournis par l'inspection de l'environnement de la wilaya de Mascara, concernant le tonnage des déchets hospitaliers générés par les différents établissements au niveau de cette wilaya [3].

### **I.1.9 Etat de lieu des déchets d'activités de soin DAS**

La quantité de déchets d'activités de soin générée annuellement dans la wilaya de Mascara est de **252 tonnes**. Les générateurs de ces déchets sont regroupés dans le tableau (I.1) suivant :

**Tableau I.1.** Les générateurs de DAS dans la wilaya de Mascara.

		<b>Etablissements</b>
<b>Gisement du secteur non diffus</b>	Etablissements hospitaliers	EHS Bouhnifia-Bouhnifia
		EPH Meslem Tayeb-Mascara
		EPH Yessad Khaled-Mascara
		EPH Chalabi AEK-Tighenif
		EPH Dahaoui Daho-Mohammadia
		EPH Dali AEK-Ghriss
		EPH Mohammed Ben Ahmed-Sig
	Cliniques privées	01 Clinique Meliani-Mascara
		01 Clinique ambulatoire ophtalmologique-Tighennif
	Polycliniques + et maternités EPSP	11 Polycliniques et maternités EPSP Mascara
		07 Polycliniques et maternités EPSP Aouf
		07 Polycliniques et maternités EPSP O.El Abtal
		04 Polycliniques et maternités EPSP Zahana
		06 Polycliniques et maternités EPSP Mohammadia
<b>Gisement du secteur diffus</b>	Professionnels libéraux	121 Médecins spécialistes
		99 Médecins généralistes
		68 Chirurgiens-dentistes
		79 Médecins vétérinaires
		6 Laboratoires d'analyses
		197 pharmacies
	Salles de soins	34 Salles de soins EPSP Mascara
		38 Salles de soins EPSP Aouf
		43 Salles de soins EPSP Oued El Abtal
		34 Salles de soins EPSP Zahana
		32 Salles de soins EPSP Mohammadia

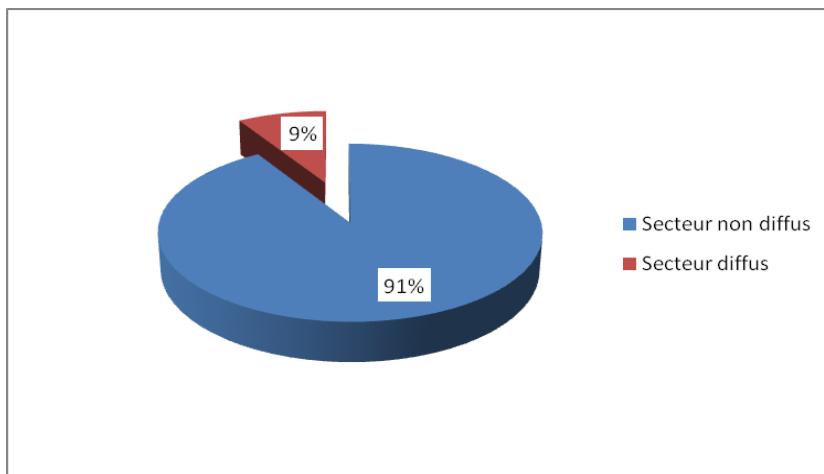
### I.1.9.1 Synthèse gisement des DAS

Le tableau ci-dessous nous donne une synthèse des résultats des calculs du gisement des D.A.S, dans la wilaya de Mascara :

**Tableau I.2.** Les résultats des calculs du gisement des D.A.S, dans la wilaya de Mascara.

Secteur	Gisement (T/an)	%
Secteur non diffus	EPH et HS	<b>210</b>
	Cliniques privées	<b>2</b>
	Etablissements intermédiaires	<b>18</b>
Secteur diffus	Unités des EPSP	<b>12</b>
	Professionnels libéraux	<b>10</b>
<b>Total général</b>	<b>252</b>	<b>100</b>

La répartition du gisement de DAS par secteur est représentée dans la figure (I.5) :



**Figure I.5.** Répartition du gisement des DAS par secteur.

A la lecture du tableau et la figure ci-dessus, on constate que :

- Les estimations faites par type de générateur, donnent un gisement global avoisinant les **252 T/an**, soit environ **690 kg/J**.
- Le secteur non diffus, avec **230 T/an**, constitue environ **91 %** du gisement des D.A.S et le secteur diffus, avec un gisement de **22 T/an**, n'en constitue qu'environ 9%.
- Les parts du gisement des DAS du secteur public est la plus importante avec, 240 T/an, soit 95 %. Celle du secteur privé est de l'ordre de **5 %**, soit 12 T/an.

### **I.1.9.2 Evolution probable du gisement de DAS par aire géographique**

L'évolution du gisement de DAS présentée dans le tableau ci-dessous, regroupe les gisements des générateurs de DAS, tous types confondus par groupe de communes correspondant au découpage géographique sanitaire (EPSP).

**Tableau I.3.** Evolution du gisement de DAS par EPSP dans la wilaya de Mascara.

<b>EPSP</b>	<b>Pop2012</b>	<b>Gisement 2012 (T/an)</b>	<b>Pop2022</b>	<b>Gisement 2022 (T/an)</b>	<b>Pop2032</b>	<b>Gisement 2032 (T/an)</b>
Mascara	203490	96	264375	125	308567	146
O, El Abtal	214908	64	261865	76	301087	88
Mohammadia	155024	43	191592	56	214915	63
Zahana	137574	22	171661	25	195964	29
Aouf	151486	28	188537	34	218428	40
<b>Total</b>	<b>862.482</b>	<b>252</b>	<b>1078038</b>	<b>317</b>	<b>1238961</b>	<b>366</b>

### **I.1.9.3 Pratiques de gestion des DAS**

- L'utilisation des moyens de pré-collecte n'est généralisée qu'au niveau des établissements hospitaliers publics, et quelques unités privées.
- Le tri des DAS est aléatoire.
- Les moyens de collecte et de transport ne sont pas conformes aux prescriptions réglementaires.

### **I.1.9.4 Traitement actuel applique aux DAS au niveau de la wilaya**

Trois (03) pratiques sont à relever ;

- L'incinération ;
- Le brûlage ;
- La mise en décharge.

Il est à noter que les chiffres présentés ci-dessous, ne tiennent compte que des gisements de DAS des établissements disposant des incinérateurs et des professionnels libéraux conventionnés. Il est considéré, que tous les autres établissements publics et professionnels privés non conventionnés, n'incinèrent pas systématiquement leur DAS, qui souvent, sont brûlés dans les décharges. Aussi, cette évaluation n'a pas tenu compte de la bonne pratique de

tri, qui à ce jour n'est pas bien maîtrisé dans l'ensemble des structures de santé.

**Tableau I.4.** Répartition des différentes filières de traitement des DAS

Désignation	Etablissement	Quantité (Tonne/an)	%
<b>Incinération</b>	EPH Yessad Khaled	48	19
	EPH Tighennif	55	22
	EPH Mohammadia	37	15
	EPH Sig	16	6
	EHS Ghriss	21	8
	EHS Bouhnifia	6	2
	ESPS O.E.Abtal	7	3
	Les cliniques privées	2	1
	Les professionnels privés *	2	1
<b>Sous total</b>		<b>194</b>	<b>77</b>
<b>Brûlage et mise en décharge</b>	EPH Tayeb Meslem	27	11
	EPSP Mascara	9	4
	EPSP Aouf	6	2
	EPSP Zahana	5	2
	EPSP Mohamadia	3	1
	Les professionnels privés*	8	3
<b>Sous total</b>		<b>58</b>	<b>23</b>
<b>Total</b>		<b>252</b>	<b>100</b>

\*Sont pris en considération les établissements conventionnés à l'incinération. L'analyse des différentes modes de traitement des DAS générés dans la wilaya de Mascara a montré :

- ✓ La quantité des DAS, traitée par incinération, est de 194 tonnes, soit 77 % de la quantité globale. Les DAS incinérés proviennent essentiellement du secteur non diffus (EPH et polyclinique privées) ;
- ✓ Les établissements publics de santé prennent en charge 100 % du gisement des DAS traité de la wilaya.
- ✓ La quantité des DAS brûlés (in situ et hors sites) et la mise en décharge, est de 58 tonnes,

soit environ 23%. Cette pratique est enregistrée pour l'essentiel des professionnels libéraux de santé et pour les unités de santé dépendant de l'EPSP de Mascara, l'EPSP de Aouf et l'EPSP de Mohammadia et l'EPSP de Zahana.

Il est à noter, que l'évaluation environnementale, établie sur les établissements de santé disposant d'incinérateurs en marche, en tenant compte des conditions et du régime d'exploitation de ces installations et de leur environnement immédiat, fait ressortir que l'exploitation actuelle des incinérateurs génère des nuisances (odeurs, fumées, visuelle) relativement significatives et ressenties, parfois à l'intérieur même des établissements, et par l'environnement immédiat. La population avoisinante manifeste de plus en plus son désagrément quant à l'utilisation de ces installations. Parmi les raisons qui sont liées à ces nuisances, on cite :

- Le choix du lieu d'implantation ;
- La non maîtrise de l'incinération ;
- L'absence d'entretien.

Une incinération non conforme des DAS, provoque le dégagement de fumées toxiques, telles que les furannes, les dioxines, le chlore, l'acide chlorhydrique, l'oxydes d'azote ou du souffre.

D'après cette étude de cas concernant les déchets hospitaliers générés dans la wilaya de Mascara, on a constaté que le mode de traitement suivi pour gérer ces rejets est l'incinération. Par conséquent, la quantité des mâchefers résulte de ce procédé est énorme, c'est pourquoi il faut les valoriser en essayant de les réutiliser et les introduire dans différents secteurs d'industrie.

Dans cette étude on va utiliser les mâchefers comme adsorbant pour récupérer les polluants.

## Partie II

### LES COLORANTS

#### I.2.1 Historique des Colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi, dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [20].

Le premier colorant de synthèse, la mauvéine (utilisée pour la soie et le coton), a été obtenu par W.H. Perkin en 1856 dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria [21]. Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [21].

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de mineraux (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphtalène, etc.) [22].

En 1876, le chimiste allemand Otto Witt propose que la coloration des molécules serait due à l'existence dans la molécule de groupements d'atomes appelés 'chromophores' et ayant la capacité d'absorber certaines fréquences lumineuses incidentes. La présence d'autres groupements appelés auxochromes modifie la fréquence d'absorption.

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Collor Index sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7) [23]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.5 [24].

**Tableau I.5.** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante.

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

### I.2.2 Définition

Un colorant est une substance organique ayant la propriété d'absorber une partie du spectre lumineux dans le visible (de 380 à 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant réfléchit. Les matières colorantes contiennent souvent des amines aromatiques [25]. Le colorant s'adsorbe sur les tissus et les textiles.

### I.2.3 Nature des Colorants

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels et ceux issus de la synthèse chimique.

#### a. Les colorants naturels

Ils sont obtenus à partir des méthodes faciles comme le chauffage ou le broyage d'extraits de matières minérales ou organiques. Ils sont très divers, dans les fleurs et les fruits, peuvent présenter des différences de couleur [26, 27].

#### b. Les colorants synthétiques

Les matières premières des colorants synthétiques sont des composés tels que le benzène. À partir de ces matières premières, les intermédiaires sont fabriqués par une série de procédés chimiques qui, en général, correspondent au remplacement d'un ou de plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers [28, 29].

### I.2.4 Classification des Colorants

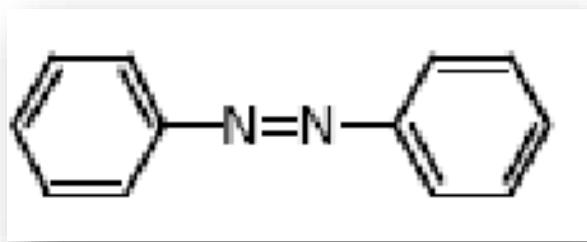
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

#### **I.2.4.1 Classification selon la structure chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [24].

##### **a. Les colorants azoïques**

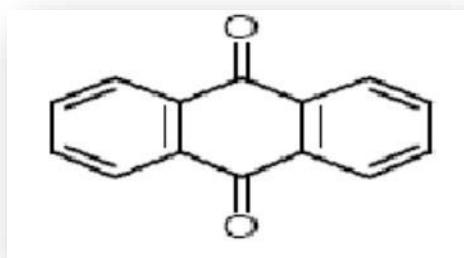
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence, au sein de la molécule, d'un groupement azoïque ( $-N=N-$ ) reliant deux noyaux benzéniques (Figure I-1). Ils sont cancérogènes et très résistants à la biodégradation (Figure I.6) [30]. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan d'application. Elle représente plus de 50 % de la production mondiale de matière colorantes [31,32].



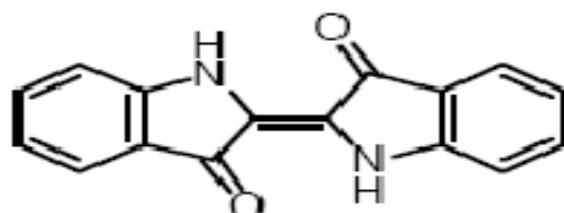
**Figure I.6.** Colorant azoïque.

##### **b. Les colorants anthraquinoniques**

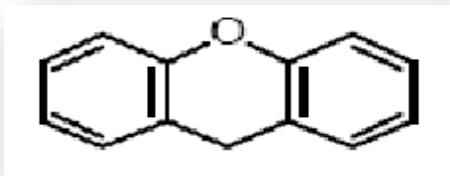
Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $> C=O$ ) sur un noyau quinonique [33] (Figure I.7).

**Figure I.7.** Colorant anthraquinoniques.**c. Les colorants indigoïdes**

Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes et les animaux. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, additifs en produits pharmaceutiques et en confiserie [33] (Figure I.8).

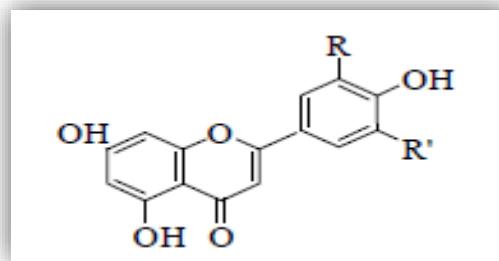
**Figure I.8.** Colorant indigoïde.**d. Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant alimentaire, cosmétique, textile et impression [34, 35] (Figure I.9).

**Figure I.9.** Colorant xanthènes.

### e. Les anthocyanines

Les anthocyanes, molécules faisant partie de la famille des flavonoïdes et capables d'absorber la lumière visible, sont des pigments qui colorent les plantes en bleu, rouge, mauve, rose ou orange [36] (Figure I.10).

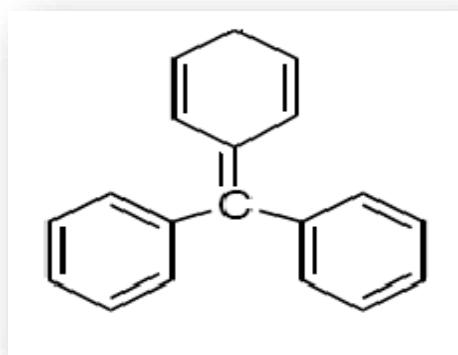


**Figure I.10.** Colorant anthocyanines.

### f. Les colorants triphénylméthanes

Les triphénylméthanes sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par trois cycles phényles liés à un carbone central.

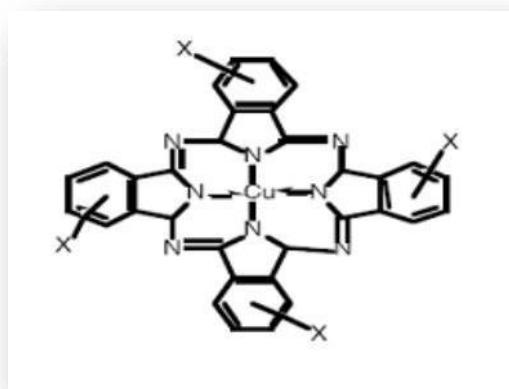
Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [37] (Figure I.11).



**Figure I.11.** Colorant triphénylméthanes.

### g. Les phtalocyanines

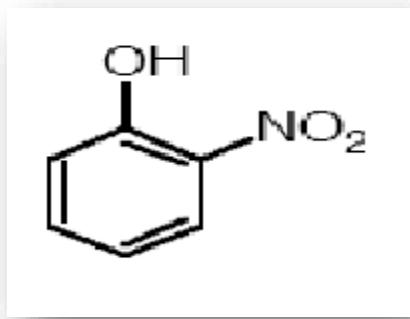
Les phtalocyanine sont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (Figure I.12).



**Figure I.12.** Colorant phtalocyanines.

### h. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ( $-NO_2$ ) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Figure I.13).



**Figure I.13.** Colorant nitrés et nitrosés.

#### I.2.4.2 Classification selon le domaine d'application

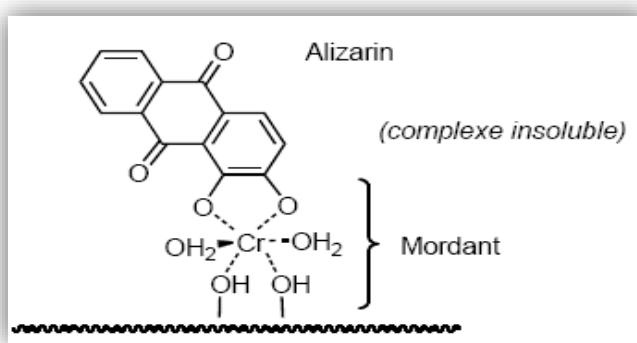
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur

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 le type de liaison colorant/substrat : ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes [38] :

### a. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé, mordançage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes (Figure I.14).

*Exemple : C.I. Mordant Violet 54*



**Figure I.14.** Colorant à mordant.

### b. Colorants acides ou anioniques

Ces colorants sont dénommés acides ou anioniques car ils permettent de teindre certaines fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert).

*Exemple : C.I. Acide Orange 7.*

### c. Colorants basiques ou cationiques

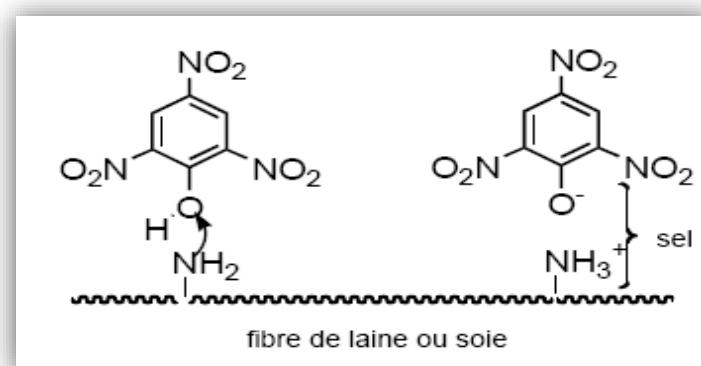
Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont triphényléméthanes, anthraquinoniques ou azoïques.

*Exemple : C.I. Basique Vert 4*

### d. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ( $R-SO_3Na$ ) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. Leur solubilité est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles. Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines (Figure I.15).

*Exemple : C.I. Orange Directe 61*



**Figure I.15.** Colorant directs.

### e. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est fixé un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les  $NH_2$  et  $NH$  des polyamides et rarement avec des fonctions amines ou sulfures de la laine. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium...etc.) qui s'attache à l'atome ou le groupement réactif électronégatif du

colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques, anthraquinoniques ou phthalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

*Exemple : C.I. Orange réactif 7*

#### **f. Colorants dispersés**

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc.) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert).

*Exemple : C.I. Jaune dispersif 1*

### **I.2.5 APPLICATIONS DES COLORANTS**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement dans [33, 39] :

- L'industrie textile ;
- L'industrie agroalimentaire ;
- L'industrie pharmaceutique ;
- L'industrie des matières plastiques ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie des bâtiments ;
- L'imprimerie (encres, papier).

### **I.2.6 Impact des Colorants sur l'Environnement**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg.L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique. Par conséquent, il présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [40].

## **I.2.7 Toxicité des Colorants**

### ➤ *Colorants cationiques*

Une étude effectuée sur la toxicité des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [40]. D'autres travaux ont illustré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques [41].

### ➤ *Colorants azoïques*

Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [42]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [43, 44].

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes [45].

### ➤ *Colorants dispersés*

Il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des dermatites allergiques de contact direct au colorant. Une des raisons peut être la plus grande facilité de transfert des colorants dispersés de petits poids moléculaire du tissu à la peau [46].

### ➤ *Colorants triphénylméthanes*

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [47].

### ➤ *Colorants indigoïdes*

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil. Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ces colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [48-51].

➤ *Colorants réactifs*

Beaucoup de recherche ont été réalisés afin de déterminer les données épidémiologiques et les cas rapportés d'allergie aux colorants réactifs. Ces produits entraînent le plus souvent des symptômes respiratoires parfois des urticaires [52-54].

➤ *Colorants xanthènes*

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation, précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [55, 56].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

### I.2.8 Procédés de Traitement des Rejets de Textiles

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles. Elles se divisent en trois types : biologique, physique et chimique, comme le montre le tableau I.11 ci-dessous [57].

**Tableau I.6.** Procédés de traitement des colorants.

Procédés biologiques	Procédés physiques	Procédés chimiques
Aérobie	Séparation solide-liquide	Procédés d'oxydation avancés (oxygène, ozone, $H_2O_2$ )
Anaérobie	(précipitation, coagulation, floculation, sédimentation) Adsorption Technologies membranaires	Réduction ( $Na_2S_2O_4$ ) Résine échangeuse d'ions

### I.2.8.1 Procédés biologiques

#### ♣ Principe

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables ; quelques types de colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [58]. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [59].

#### ♣ Applications

Plusieurs travaux s'intéressent à traiter les colorants par voie biologique. Une étude a été faite pour le bio-traitement d'un colorant azoïque bleu direct 71 par le microorganisme *Escherichia coli*. Les résultats ont montré que la capacité de décoloration est très élevée [60]. Une autre recherche a traité la décoloration, la biodégradation et la désintoxication de noir 38 direct, un colorant azoïque, par une culture microbienne dans un bioréacteur aérobio traitant l'eau usée de textile. Ces études ont indiqué une biotransformation de noir direct 38 à la benzidine et de 4-aminobiphenyl suivi de décoloration et de biodégradation complètes de ces intermédiaires toxiques [61].

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter.

### I.2.8.2 Procédés chimiques

#### a. Echange ionique

#### ♣ Principe

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique ou inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un composé par un autre entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.



Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de Van der Waals (affinité). Des travaux récents ont permis de montrer l'efficacité de cette technique pour l'élimination des colorants des effluents de textile.

### ♣ Applications

L'échange d'ion peut être appliqué à l'élimination des colorants cationiques et anioniques [62]. Un travail a montré l'efficacité de dégradation d'un colorant Orange acide 7 par échange d'ions sur une résine basique de type Amberlite IRA- 958 [63], un autre a utilisé une résine d'échange cationique synthétique pour la décoloration d'un colorant azo Bleu Acide 113 [64].

## b. Procédés d'oxydation avancés

### ♣ Principe

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques. Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles ·OH qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques.

Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques :  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{(II)}$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^-$  (ozonation),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (peroxydation) [65,66]. Des procédés photochimiques tels que : UV seul,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  $\text{O}_3/\text{UV}$  ;  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{(III)}$  (photocatalyse homogène ou photo-Fenton),  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  (photocatalyse hétérogène) [67-69], etc. Il y a aussi des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) [70, 71] et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide) [72].

### ♣ Applications

Une étude comparative récente entre plusieurs procédés d'oxydation avancés : photolyse (UV), peroxydation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), peroxydation combiné avec la lumière UV (UV/  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) et photo-Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ ) a été réalisé sur la dégradation d'un colorant de textile Réactive Bleue 19. Cette étude a révélé que le procédé photo-Fenton est le plus efficace avec un taux d'élimination de la couleur 99,4 % [65].

Une autre a traité la dégradation électrochimique de deux colorants azo réactifs rouge foncé de novacron et orange de novacron des solutions aqueuses utilisant des électrodes en graphite de carbone. Cette technique est considérée comme un moyen puissant et efficace pour le traitement des effluents de textile [73].

Une étude récente a porté sur l'application des procédés d'oxydation avancés

électrochimiques, photochimiques et plasma d'air humide pour la dégradation de deux colorants azoïques (l'orange direct 61 (OD 61) et l'acide orange 7 (AO 7)) et deux colorants indigoïdes (l'indigo et l'indigo carmine) en solution synthétique. Cette étude a montré que ces procédés sont efficaces pour le traitement des eaux pollués par des colorants de textile [74].

Un autre travail récent concernant la dégradation d'un colorant basique bleu 41 par deux procédés d'oxydation avancés électro-Fenton et photo-Fenton. Les résultats ont montré que les solutions aqueuses de ce colorant peuvent être facilement dégradés et d'une manière efficace [75].

### **I.2.8.3 Procédés physiques**

#### **a. Filtration par membrane**

##### **♣ Principe**

Les processus de séparation par membranes sont basés sur le principe de la séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes semi-perméables. Chaque membrane est caractérisée par son seuil de coupure qui est le diamètre limite des molécules pouvant les traverser [76]. La filtration sur membrane se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [77], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [78].

##### **♣ Applications**

Plusieurs études ont été réalisées pour le traitement des effluents de textile contenant des colorants en appliquant les membranes de nano-filtration [79], d'ultrafiltration [80], de microfiltration [81] et l'osmose inverse [82].

Une étude récente a pour objectif de traiter les eaux usées de l'industrie d'imprimerie contenant des colorants réactifs par nano-filtration. La membrane utilisée a donné un taux de rétention très élevé (99%) pour tous les colorants étudiés [82]. Un autre travail s'est intéressé à l'application des techniques membranaires (ultra ou micro filtration) pour le traitement des effluents liquides de l'industrie de textile. Les membranes peuvent être performantes pour débarrasser ces rejets de polluants. Ainsi, cette technique permet d'obtenir une eau traitée de qualité qui peut être réutilisé dans des applications antérieures [83].

Un effluent de tannerie a été traité par procédé membranaire d'ultrafiltration dans le but de réduire sa dureté. Il a été observé que la membrane a atteint des valeurs de conservation de dureté de 54% [84]. Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs

applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [81].

### **b. Coagulation-flocculation**

#### **♣ Principe**

Sous le terme de coagulation-flocculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant (le sulfate d'aluminium  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$ , le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) qui va former des flocs avec les polluants organiques. Ces flocs sont ensuite éliminés par décantation et filtration [85].

#### **♣ Applications**

Plusieurs travaux ont été réalisés sur le traitement des colorants de textile par coagulation [86, 87] alors d'autres ont couplé la coagulation avec les techniques d'oxydation et d'ozonation pour le traitement des rejets textile [88,89].

Une étude récente a pour objectif de traiter des colorants azoïques, xanthène et anthraquinonique par coagulation utilisant les polymères polyacrylamide, polyamine et cyan-guanidine comme coagulants. Il s'avère un procédé efficace [90].

Un coagulant naturel extrait à partir des plantes a été utilisé pour la décoloration d'une solution synthétique contenant des colorants de textile. Cette technique a donné des résultats importants [91]. Un autre travail a utilisé la coagulation flocculation comme technique de traitement des effluents de teinture contenant des colorants acides et réactifs. Il a été montré que la combinaison du sulfate d'aluminium et un flocculant organique cationique permet un traitement efficace assurant une décoloration complète [92, 93].

Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. Par ailleurs, la coagulation-flocculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

### **c. Adsorption**

Dans cette étude nous avons appliqué le phénomène d'adsorption comme moyen de récupérer les polluants organiques. C'est pour cette raison qu'on va présenter des notions détaillées sur ce procédé qui sera exposé dans la partie suivante.

## Partie III

### ADSORPTION

#### I.3.1 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique d'interface, réversible provoquant la fixation d'une molécule de soluté de la phase liquide ou gazeuse sur la surface (interne ou externe) d'un matériau solide. Ce dernier est appelé adsorbant et l'espèce adsorbée est appelée adsorbat [94].

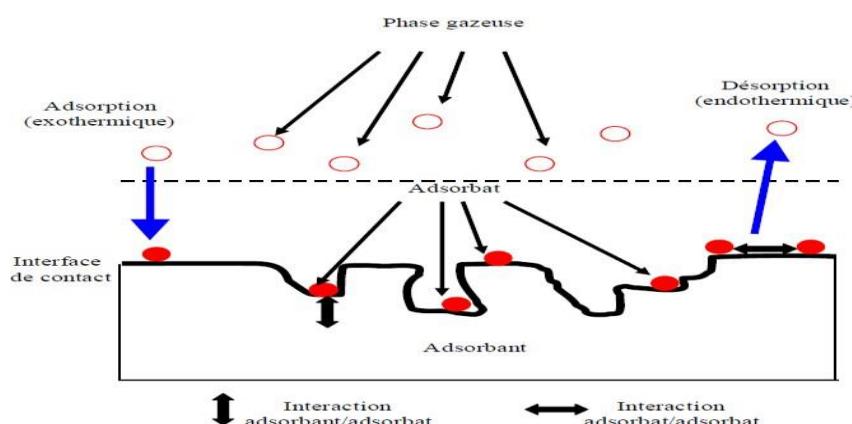
#### I.3.2 Principe

Fantana et Schelle ont découvert le phénomène d'adsorption en 1711 [95]. L'adsorption d'une substance sur la surface d'un solide dépend principalement des propriétés texturales et structurales de ce dernier, et en particulier le nombre et la forme des pores ainsi que la nature des fonctions de surface. On appelle désorption la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules ou les atomes adsorbés se détachent du substrat. Le solide conserve son intégrité physique et son architecture cristallographique.

La figure I.16 illustre le mécanisme d'adsorption, en général ce phénomène se déroule par :

- des interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) ;
- des interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

Il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu [96]. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [97].



**Figure I.16.** Phénomène d'adsorption.

### a. Adsorption physique (physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche mono ou multimoléculaire à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals [98].

Elle se produit sans modification de structure moléculaire, mettant en jeu une chaleur d'adsorption assez faible ( $< 40$  kJ/mole), parfaitement réversible et qui est en outre favorisée par une basse température [99].

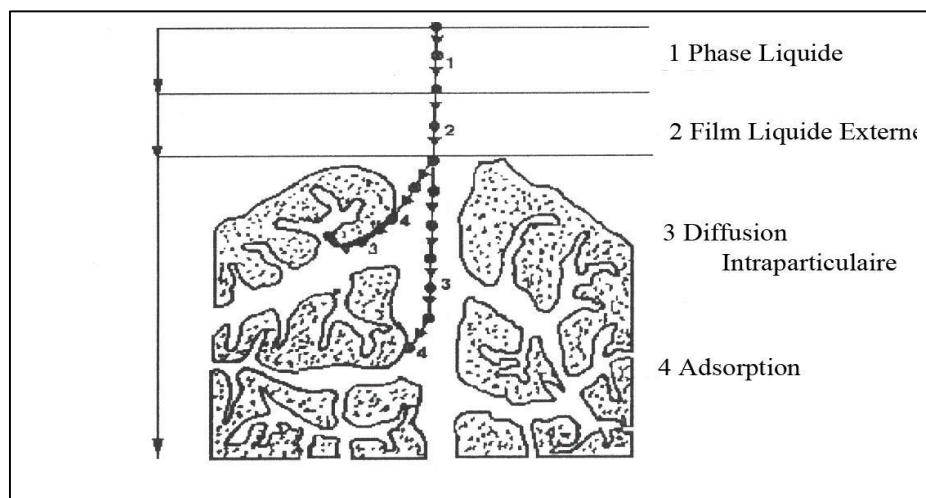
### b. Adsorption chimique (chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électron ; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant [98].

La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les 40 kJ/mole. L'adsorption chimique est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et favorisée par une haute température [99].

#### I.3.3 Description du Mécanisme d'Adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.17 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques (adsorbat) qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [100].



**Figure I.17.** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un matériau microporeux.

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

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra-granulaire de la matière : transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### I.3.4 Classification des Isothermes d'Adsorption

Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. Gilles et coll. (1974) ont proposé une classification d'isothermes d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les formes principales généralement observées [101]. Ces classes sont représentées sur la figure I.18. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [102].

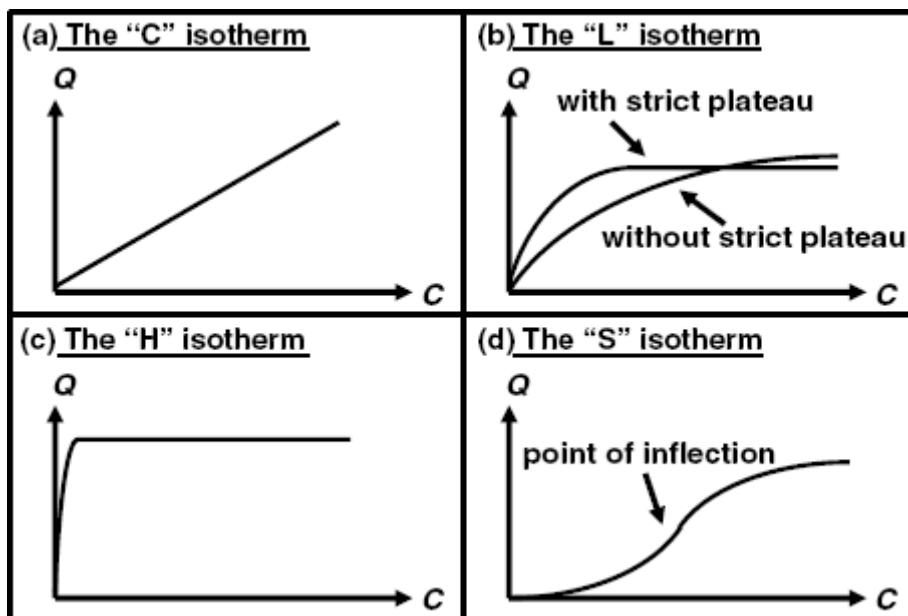


Figure I.18. Classification des isothermes selon Giles et al.

### ➡ Type C

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

### ➡ Type L

Les isothermes de classe L (modèle de Langmuir normal) présentent une courbe concave qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

### ➡ Type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

### ➡ Type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

### ➤ Capacité d'adsorption

La concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C_e$ . La quantité du soluté adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  est donnée par l'équation suivante :

Sachant que :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (I.1)$$

$Q_e$  : Capacité d'adsorption (mg.g<sup>-1</sup>) ;

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat (mg.L<sup>-1</sup>);

$C_e$  : Concentration du substrat (mg.L<sup>-1</sup>) à l'équilibre ;

$V$  : Volume de la solution (L) ;

$m$  : Masse de l'adsorbant (g).

### I.3.5 Modélisation des Isothermes d'Adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement. Elles sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent les représenter au mieux dans une plage étendue de concentration et de température. Les principaux modèles qui ont traité le phénomène avec succès et permettant de l'expliquer ou de l'interpréter seront exposés ci-après.

#### ➤ Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques ou inorganiques en solution aqueuse. Il définit l'équilibre comme un processus dynamique entre les molécules arrivant sur la surface et celles quittant la surface. La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [103] :

- ✚ L'adsorption se fait en couche mono-moléculaire.
- ✚ Les interactions intermoléculaires de la phase adsorbée sont négligeables.
- ✚ Tous les sites sont énergétiquement équivalents et la surface est uniforme.

À une température constante, la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K_L$  par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.2)$$

La forme linéaire de l'équation (I.2) est représentée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (I.3)$$

avec :

$q_e$  : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g<sup>-1</sup>) ;

$q_m$  : quantité adsorbée à la saturation (mg.g<sup>-1</sup>) ;

$C_e$  : concentration à l'équilibre (mg. L<sup>-1</sup>) ;

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

Notons que certains auteurs définissent le rapport RL comme une grandeur sans dimension indiquant si l'adsorption est favorable ou défavorable [104], il est donné par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1+K_L C_0} \quad (I.4)$$

Il y a quatre possibilités pour les valeurs de R<sub>L</sub> [104-106] :

- ✓  $0 < R_L < 1$  : adsorption favorable ;
- ✓  $R_L > 1$  : adsorption défavorable ;
- ✓  $R_L = 1$  : sorption linéaire ;
- ✓  $R_L = 0$  : sorption irréversible.

### ➤ Modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a proposé un autre modèle représenté par une équation à deux paramètres (K<sub>f</sub> et n) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes [107] :

- ✚ La surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes,
- ✚ L'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I.5)$$

La transformée linéaire de l'équation (I.5) est la suivante :

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad (I.6)$$

avec:

K<sub>F</sub> : constante de Freundlich

1/n : constante décrivant l'adsorption

Il est généralement admis que des faibles valeurs de 1/n ( $0,1 < 1/n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ( $0,5 < 1/n < 1$ ) ou faible ( $1/n > 1$ ) [108].

### ➤ Modèle de Dubinin-Radushkevich

La théorie de Dubinin-Radushkevich repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est

variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au degré de remplissage des pores [109, 110]. En général, ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes [111]. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation :

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{I.7})$$

$q_m$  : capacité d'adsorption à la saturation, elle représente le volume total des micropores de l'adsorbant ;  $\beta$  : constante relie l'énergie d'adsorption  $E$  (kJ.mol<sup>-1</sup>), qui est défini comme le changement d'énergie libre nécessaire pour transférer 1 mole d'ions à partir de la solution aux surfaces du solide [109, 112] et le potentiel Polanyi  $\varepsilon$  qui est égale à :

$$\varepsilon = R T \ln \left( 1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{I.8})$$

La valeur de l'énergie de sorption,  $E$ (kJ/mol), peut être calculée à partir du paramètre de D-R, comme suit :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (\text{I.9})$$

La valeur de  $E$  (kJ/mol) fournit des informations sur le type de mécanisme d'adsorption comme adsorption d'échange ionique chimique ou physique. Une valeur de  $E$  entre 8-16 kJ/mol correspond aux processus d'échange ionique chimiques. Dans le cas de  $E < 8$  kJ/mol, le mécanisme d'adsorption est régi par sorption physique et il peut être dominé par diffusion de particules si  $E > 16$  kJ/mol [109, 112].

#### ➤ Modèle de BET (Brunauer, Emmet et Teller)

Les trois auteurs ont généralisé la théorie de Langmuir en admettant que l'adsorption correspond à plusieurs adsorptions monocouches, se comportant donc comme si elle était seule. L'isotherme BET a peu d'application en phase aqueuse, et sert surtout à déterminer les surfaces spécifiques des adsorbants par l'azote gazeux. Les hypothèses de ce modèle sont [98, 113] :

- La formation de multicouches d'adsorbant,
- Une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant,
- L'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes.

Le modèle de BET est représenté par l'équation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (I.10)$$

Où :

$V$  : quantité d'adsorbat fixée à la pression  $P$  exprimée en  $\text{cm}^3$  TPN par gramme ;

$P_0$  : pression de vapeur saturée du gaz ;

$V_m$  : capacité de la monocouche ;

$C$  : constante liée aux énergies d'adsorption.

L'équation (I.10) permet de calculer le volume ou le nombre de molécules nécessaires pour former une monocouche. Connaissant l'aire de surface  $\sigma_m$  occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide, il est possible de calculer la surface spécifique, notée  $S_{BET}$ , à l'aide de :

$$S_{BET} = \frac{6.023 \times 10^{23}}{22414} \times V_m \times \sigma_m \quad (I.11)$$

### I.3.6 Cinétique d'adsorption

#### a. Généralités

Les phénomènes d'adsorption peuvent être également représentés et étudiés d'un point de vue cinétique. Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité adsorbée de polluant (adsorbat) en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption. La cinétique de fixation résulte, en effet, de différentes étapes exerçant un contrôle plus ou moins marqué en fonction des conditions expérimentales utilisées dans le système [114].

L'ensemble de la littérature considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans les pores, comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le transport du soluté au sein de la solution :

- ✓ La diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée diffusion externe ;
- ✓ La diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- ✓ La réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante. La réaction de la surface étant également une étape rapide, certains auteurs considèrent que seules les diffusions de film externe et intra-particule gouvernent la cinétique d'adsorption [115].

### a. Modélisation de la cinétique d'adsorption

#### ➤ Modèle pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité adsorbée  $q_t$  à cet instant et que l'adsorption est réversible [116]. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin d'équilibre. La loi de vitesse du pseudo premier ordre s'écrit :

$$\frac{dq}{dt} = \ln(q_e - q_t) \quad (I.12)$$

L'intégration de l'équation (I.12) donne [116, 117] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (I.13)$$

où :

$k_1$  : constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre ;

$q_t$  : capacité d'adsorption à l'instant  $t$  ;

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

#### ➤ Modèle du pseudo seconde ordre

La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante [118] :

$$\frac{dq}{dt} = \ln(q_e - q_t)^2 \quad (I.14)$$

L'intégration de l'équation (I.14) donne [118, 119] :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (I.15)$$

$K_2$  : la constante de vitesse du pseudo deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

L'expression suivante démontre la vitesse initiale de sorption  $h$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [120] :

$$h = \frac{1}{K_2 q_e^2} \quad (I.16)$$

#### ➤ Modèles basés sur la diffusion moléculaire

Le transport des particules d'adsorbat de la phase aqueuse vers la surface de l'adsorbant se produisent dans plusieurs étapes. Le processus d'adsorption peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes, par exemple diffusion externe, diffusion de pore et l'adsorption sur la surface de pore, ou une combinaison de plus qu'un seul processus [121].

### ➤ Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra particule est proposé par Weber et Morris (*pore diffusion model* (PDM)). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. En cours de son chemin elle s'équilibre localement le long de la paroi du pore, par adsorption.

Quand il y a une possibilité de diffusion d'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant, la constante de vitesse de diffusion d'intra-particulaire ( $k_{int}$  exprimée en  $\text{mg/g min}^{1/2}$ ) pourrait être obtenue à partir de l'équation de Morris et Weber [122, 123] :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{I.17})$$

C : constante qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, si cette valeur est grande donc l'épaisseur de la couche est grande.

Le coefficient de diffusion  $D_p$  est déduit de la formule suivante [124] :

$$D_p = 0.03 \frac{r_0^2}{t_{1/2}} \quad (\text{I.18})$$

$t_{1/2}$ : le temps de demi-réaction (réaction d'adsorption à l'équilibre) en second ;

$r_0$  : le diamètre des grains de l'adsorbant en cm ;

$D_p$  : le coefficient de diffusion intra-particule ( $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Si le tracé de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$  donne une droite, donc le processus d'adsorption est contrôlé par diffusion intra-particule seulement. Cependant, si les données montrent une allure multilinéaire, alors deux étapes ou plus influencent le processus d'adsorption. Généralement, la courbe de ce modèle présente une multi-linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La première tranche est attribuée au phénomène de diffusion à la surface externe du solide (adsorption instantanée). La deuxième partie représente une adsorption contrôlée par le phénomène de diffusion intra-particulaire (adsorption progressive), cette étape est limitante.

### ➤ Modèle de diffusion dans le film liquide

Le modèle cinétique de diffusion dans le film liquide (couche limite) est donné par l'équation suivante [125] :

$$\log \left( 1 - \left( \frac{q_t}{q_e} \right)^2 \right) = -K_d t \quad (\text{I.19})$$

Tel que :

$K_d$  : constante de vitesse ( $s^{-1}$ ).

En utilisant cette constante on peut calculer le coefficient de diffusion  $D$  ( $cm^2/s$ ) par la relation suivante :

$$K_d = \frac{4 \pi^2 D}{2.3 d^2} \quad (I.20)$$

Sachant que  $d$  est le diamètre moyen des particules (cm).

### I.3.7 Chaleur d'adsorption

Dans le cas d'une réaction d'adsorption des molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs  $\Delta G$  est composée de deux termes, l'enthalpie ( $H$ ) qui exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante, et l'entropie ( $S$ ) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface d'adsorbant. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat -adsorbant envisagé.

Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique le plus bas. L'expression de l'énergie libre est donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (I.21)$$

- $\Delta H$  ( $kJ \cdot mol^{-1}$ ) : variation d'enthalpie ;
- $\Delta S$  ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) : variation d'entropie.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

### I.3.8 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

#### ➤ Surface spécifique

La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [126].

- $\Delta H$  (kJ.mol<sup>-1</sup>) : variation d'enthalpie ;
- $\Delta S$  (J.mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) : variation d'entropie.

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur d'adsorption  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

#### ➤ Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [127].

#### ➤ Nature de l'adsorbat

D'après la règle de Lundenius "moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée" [128].

#### ➤ Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

#### ➤ Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées [126].

#### ➤ Autres paramètres

Plusieurs facteurs comme, la concentration initiale, la quantité de l'adsorbant, pH et le temps de contact, ont des effets profonds sur l'adsorption.

### I.3.9 Applications de l'adsorption

Le charbon actif a été utilisé pour la récupération d'un colorant azoïque dispersif rouge 167 [129]. L'argile est largement utilisée comme adsorbant, on peut citer la bentonite d'origine d'Australie traitée thermiquement et chimiquement a été appliquée pour récupérer le colorant rouge de cango [130] et une argile d'origine turque non traité pour l'adsorption d'un colorant

rouge acide 88. Les résultats ont indiqué que ce matériau naturel et peu coûteux peut être un adsorbant utile et efficace pour récupérer des colorants [131]. Une autre étude a consisté à utiliser la dolomie locale (Ouled Mimoune) pour récupérer le pentachlorophénol en phase aqueuse [132]. Un autre travail a pour objectif d'appliquer les déchets de l'industrie de tannerie pour récupérer les colorants jaune acide 194, rouge acide 357 et noir acide 210 [133].

## REFERENCES

- [1] Journal officiel de la république algérienne n° 77, Relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets, 15 décembre 2001.
- [2] Manuel d'information sur la gestion et l'élimination des déchets solides urbains, Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement (MATE), Alger, Février 2003.
- [3] Rapport ; Etude du plan de gestion des déchets spéciaux et spéciaux dangereux de la wilaya de Mascara, Volet : déchets d'activités de soins (2012). Inspection de l'environnement wilaya de Mascara.
- [4] N. Bale, Préparation des plans nationaux de gestion des déchets de soins médicaux en Afrique subsaharienne, avril 2004.
- [5] V. Stone, La gestion sécurisée des déchets médicaux, Déchets d'activités de soins, Organisation Mondiale de la Santé, 2017.
- [6] M.A. Benkhaled, Mémoire En Vue de l'Obtention du Diplôme de Master, Université 8 Mai 1945-Guelma, 2020/2021.
- [7] Rapport, Publiée par le Secrétariat de la Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants en octobre 2008.
- [8] R. GILLET, Traité de gestion des déchets solides, Les traitements industriels des ordures ménagères et des déchets assimilés, V.2, Ed. OMS, PUND, Copenhague, 1986.
- [9] R. DORFMANN, Les résidus urbains, Traitement et valorisation, V.2, Ed. Tec. Et Doc., Lavoisier, Paris, 1985.
- [10] Commission Européenne, Document de Référence pour les Meilleures Techniques Disponibles pour l'incinération des déchets, Contrôle et Prévention Intégrés de la Pollution, 2006.
- [11] ADEME, Qualités et devenir des mâchefers d'incinération de déchets non dangereux. 30 septembre 2020.
- [12] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2010.
- [13] N. Petit. Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photo catalyse TiO2/ UV pour l'élimination de composés organiques volatils, Thèse doctorat, Université de Rennes1 2007.
- [14] L.M. Sun et F. Meunier. Adsorption : aspects théoriques, Techniques de l'ingénieur, 2007.

- [15] A.E. Clarke, R. Anliker, Organic dyes and pigments, Handbook of environmental chemistry, Hutzinger, Editor. 1980, Springer-Verlag: Berlin. 1980.
- [16] K. Specht, T. Platzek, Textile dyes and finishes - Remarks to toxicological and analytical aspects, Deut. Lebensm.-Rundsch, 1995.
- [17] M.A. Brown, S.C. DeVito, Predicting azo dye toxicity, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 1993
- [18] K.T. Chung, G.E. Fluk, A.E. Andrews, Mutagenicity testing of some commonly used dyes, Appl. Environ. Microb., (1981).
- [19] Rapport ; Utilisation des mâchefers en techniques routières dans le département du calvados, décembre 1998.
- [20] P. Arnauld, Cours de chimie organique, 15éme Ed. Dunod, (1990).
- [21] A. Welham, J. Soc. Dyes colour. 116 (2000) 140.
- [22] J.J. Donzé, Colorants textiles, Traité Constantes physico-chimiques, Techniques de l'Ingénieur K 350, 1988.
- [23] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, (1975).
- [24] E. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro-fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse Doctorat de l'université de marne-la-vallée, 2004.
- [25] X. Lejeune, Définition, classification, mode d'utilisation des matières colorantes, Bâle : Ciba Geigy, 1989.
- [26] C. Ouahes, Chimie Organique, Ed. O.P.U, 1988.
- [27] M.A. Weaver, L. Shuttleworth, Dyes and Pigments, 3 (1982) 81.
- [28] P. Grecias, Chimie Organique. Cours et exercices d'application. Ed. Tec & doc, (1997).
- [29] M. Capon, C. Valette, V. Courilleau-Haverlant, Chimie des couleurs et des odeurs, Ed. Cultures et techniques, 1993.
- [30] U. Pagg, D. Brown, Chemosphère (1986) 479-491.
- [31] DEPA (Danish environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [32] Bauer C, Jacques, Kalt, A, Phtochem J. Photobiol A : Chem. 87-92, 140, (2001).
- [33] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le Médecin du Travail, INRS, N° 100, (2004).
- [34] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, Cancer Res. 39 (1979) 4412.
- [35] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101.

- [36] M. Hedayatullah, Les Colorants Synthétiques, Ed. P.U.F, (1976).
- [37] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, (2008).
- [38] J. Shore, Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. V.1- Colorants, Society of dyers and colourists, Angleterre, (1990).
- [39] J. Belegaud, Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale. Ed.techniques, Paris, (1987).
- [40] H. Zollinger, Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, (1991).
- [41] J.C. Greene, G.L.Baughman, Text. Chem. Color. 28 (1996) 23.
- [42] L. Rehn, Archiv Für Kinische Chirurgie, 50 (1895) 588.
- [43] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), survey of azo-colorants in Denmark, toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [44] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation research 465 (2000) 11.
- [45] M.A. Brown, S.C. Devito, Crit. Rev. Env. Sci. Tec. 23 (1993) 249.
- [46] K.L. Hatch, Curr. Probl. Dermatol. 31(2003) 139.
- [47] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16 (2003) 285.
- [48] K.K. Panday, G. Prasad, V.N. Singh, Water Air Soil Pollut. 27 (1986) 287.
- [49] S. Malato, J. Blanco, J. Caceres, A. Aguera, A. Rodriguez, Catal. Today 76 (2002) 209.
- [50] J. Blanco, S. Malato, P. Fernandez, A. Vidal, A. Morales, J.Sol. Energy 67 (2000) 317.
- [51] J.C. Yu, W. Ho, J. Lin, H. Yip, P.K. Wong, Environ. Sci. Technol. 37 (2003) 2296. [52] F. Pilliere, J.F. Galey, A. Maison, Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile : pathologies allergiques liées à leur utilisation, Doc. Med. Trav. 85 (2001) 33.
- [52] N. Rosenberg, Allergie respiratoire professionnelle aux matières colorantes. Allergologie-pneumologie professionnelle TR 33, Doc Med Trav. 98 (2004) 255.
- [53] S.M. Wilkinson, K. McGechaen, Occupational allergic contact dermatitis from reactive dyes, Contact Dermatitis, 35 (1996) 376.
- [54] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J-M. Herrmann, J. Photochem. Photobio. A: Chem. 158 (2003) 27.
- [55] K. Macounova. J. Urban, H. Krysova, J. Jirkovsky, J. Ludvik, J. Photochem. Photobiol. A : Chem. 140 (2001) 93-98.
- [56] S. Barclay, C. Buckley, Water Research Commission, 1 (2000).

- [57] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87.
- [58] M. Adnosinda, M. Martins, L.J.D. Nelson, M.J. Queiroz, *Chemosphere*, 52 (2003) 967.
- [59] R. Jin, h. Yang, A. Zhang, J. Wamp, G. Liu, *2 J. Hazard. Mater.*, 163 (2009) 1123.
- [61] K. Kumar, S. S. Devi, K. Krishnamurthi, S. Gampawar, N. Mishra, G.H. Pandya, T. Chakrabarti, *Bioresource Technology* 97 (2006) 407.
- [62] S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photo-chimiques en milieu aqueux, Mémoire de magister, Université de Constantine 2007.
- [63] M. Greluk, Z. Hubicki, *Desalination* 278 (2011) 219.
- [64] H.Y. Shu, M.C. Chang, C.C. Chen, P.E. Chen, *J. Hazard. Mat.* 184(2010) 499.
- [65] J.R. Guimaraes, M.G. Maniero, R.N. Araújo, *J. Envir. Manag.* 110 (2012) 33.
- [66] A.R. Tahrani Bagha, N.M. Mahmoudi, F.M. Menger, *Desalination*, 260 (2010) 34.
- [67] C.A. Basha, K.V. Selvakumar, H.J. Prabhu, P. Sivashanmugam, C.W. Lee, *Separation and purification technology* 79 (2011) 303.
- [68] J. Fan, X. Hu, Z. Xie, K. Zhang, J. Wang, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 44.
- [69] W.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, T.A. Saleh, A. Nayak, *Mater. Sci. Eng.* 32(2012) 12.
- [70] J. Gao, R. Jiang, J. Wang, B. Wang, K.li, P. Kang, Y. Li, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 1041.
- [71] P. Chowdhury, T. Viraraghavan, *A Review science of the total Environment*, 407 (2009) 2474.
- [72] B. Jiang, J. Zheng, Q. Liu, M. Wu, *Chem. Eng. J.* 204 (2012) 32.
- [73] P. Kariyajjanavar, N. Jogttapa, Y.A. Nayaka, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 952.
- [74] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Doctorat, Université Paris- Est et Tunis El Manar, (2008).
- [75] S. Bouafia, Dégradation des colorants de textile par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse Doctorat, Université Paris-Est et Saâd Dahlab, (2010).
- [76] M.S. Ouali, *Cours de Procédés unitaires biologiques et traitement des eaux*.
- [77] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, Mc Graw-Hill, 1996.
- [78] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, *Desalination* 78 (1990) 257.
- [79] L. Shu, T.D. Waite, P.J. Bliss, A. Fane, V. Jegatheesan, *Desalination* 172 (2005) 235.
- [80] K. M. Nowak, M. Kabsch-Korbutowics, T. Winnickit, *Desalination* 105 (1996) 91.
- [81] J.L. Vaz, A. Boussaoud, Y. Aït Ichou, M. Petit-Ramel, *Analusis* 26 (1998) 83.

- [82] M. Marcucci, G. Nosenzo, G. Capannelli, I. Ciabatti, Desalination 138 (2001) 75.
- [83] I. Petrinić , N. P. Raj Andersen, S. Šostar-Turk, Dyes and pigments 74 (2007) 512.
- [84] F. Harrlekas, Couplage des procédés aux techniques physiquo-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, Thèse Doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech et de L'institut polytechnique de Lorraine, (2008).
- [85] A.F.Viero, A.C.R. Mazzarallo, K. Wada, I.C. Tessaro, Desalination 149 (2002) 145.
- [86] S. Bapic, N. Koprivanac, A. L.C. Bozic, Color. Technologie 116 (2000) 352.
- [87] J.H. Kim, Y.Lee, J. Yang, B. Lee, C. Rank, S. Kim, Desalination 168 (2004) 287.
- [88] C.L Yong, J. McGarrahan, J. Haz. Mater., 127 (2005) 40.
- [89] S.F. Kang, C.H. Liao, M.C. Chen, Chemosphere 46 (2002) 923.
- [90] H. Selcuk, Dye and pigment 64 (2005) 217.
- [91] A.Y. Zahrim,C. Tizaoui , N. Hilal, Desalination 266 (2011) 1-16.
- [92] R. Sanghi, B. Bhattacharya, A. Dixit, V. Singh, J. Envir. Manag. 81 (2006) 36.
- [93] V. Golob, A. Vinder, M. Simonic, Dyes and pigments 67 (2005) 93.
- [94] T. Deschamps, M. Benzaazoua, B. Bussière, T. Belem, M. Mbonimpa, La revue Vertigo en sciences de l'environnement 2 (2006) 1-11.
- [95] S. T. Gregg, K. W. Sing, Adsorption surface area and porosity, 2nd Ed. Academic press, London, 1977.
- [96] E. Mechrafi, Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Thèse Doctorat. Université Mohammed V, Maroc, 2002.
- [97] M. El Azzouzi, Persistance, mobilité et photo-dégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau. Thèse Doctorat. Université Mohammed V, Rabat, Maroc, 1999.
- [98] S.E. Chitour, Physico-chimie des surfaces : L'adsorption gaz-solide et liquide-solide, T 2, 2<sup>ème</sup> Ed. OPU, (2004).
- [99] E. Koller, Aide- mémoire : Génie chimique, Ed. Dunod, Paris, (2001).
- [100] W.J. Weber, B.M. Van Vliet, Ann. Arbor. Science, 1 (1980) 15.
- [101] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755.
- [102] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet, S.Szenknet, Appl. Geoch. 22 (2007) 275.
- [103] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [104] K.R. Hall., L.C. Eagleton, A.Acrivos, T.Vermeulen, Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 5(1966) 212.
- [105] K. Saltal, A. Sar, M. Aydin, J.Hazard. Mater.141 (2007) 258.
- [106] H. Zheng, Y. Wang, Y. Zheng, S. Liang, M. Long, Chem. Eng. J. 143 (2008) 117.
- [107] H.M.F. Freundlich, Z. Phys. Chem. 57 (1906) 385.

- [108] F. Rouquerol, Textures des solides poreux ou divisés. Technique de l'ingénieur, P 3645, (1982).
- [109] M. M. Dubinin, E.D. Zaverina, L.V. Radushkevich, Zh. Fiz. Khim. 21 (1947) 1351.
- [110] L. J. Kennedy, J.J. Vijaya, K. Kayalvizhi, G. Sekaran, Chem. Eng. J. 13 (2007) 279.
- [111] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu, , J. Hazard. Mater. 158 (2008a) 65.
- [112] C.E. Chitour, Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse, Ed. OPU, Alger 1981.
- [113] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, J. Hazard. Mater. 147(2007b) 401.
- [114] G. Crini, P.M Badot, E. Guibal, Chitine et chitosane : Du biopolymères à l'application, Presses universitaires de Franche- Comté, Université de Franche-Comté, (2009).
- [115] S. Lagergren, K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24 (1898) 1–39.
- [116] D. Wen, Y.S. Ho, X. Tang, J. Hazard. Mater. B 133 (2006) 252.
- [117] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451.
- [118] Y.S. Ho, G. McKay, J. Environ. Sci. Health Part B76 (B2) (1998) 183.
- [119] Z. Ronghai, Y. Ranbo, Y. Jianxi, M. Dan, X. Chaojian, Catalysis Today 139 (2008) 94.
- [120] S.H. Chien, W.R. Clayton, Soil Sci. Soc. Am., J. 44 (1980) 265.
- [121] T. K. Naiya, A. K. Bhattacharya, S. Mandal, J. Hazard. Mater. 163 (2009) 1254.
- [122] W.J. Weber, J.C. Morris, Pergamon Press, New York (1962) 231.
- [123] W.J. Weber, J.C. Morris, J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng. 89 (1963) 31.
- [124] A.K. Battacharya, C. Venkobacher, J. Environ. Eng. Div. ASCE Proc. 110 (1984) 110.
- [125] K. Urano, H. Tachikawa, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 1897.
- [126] W.J. Masschlein, Processus unitaires du traitement de l'eau potable. Ed. Cebedoc, Liège, 147 (1996) 381.
- [127] R. Ubago-Perez, F. Carrasco, Microp. Mesop. Mater. 92 (2006) 64.
- [128] G. Tchobanoglous, F. Burton, H.D. Stensel, Wastewater Engineering: Treatment and Reuse Metcalf Eddy, Inc.4th edition, (2002).
- [129] L. Wang, J. Environmental Management 102 (2012) 79.
- [130] M. Toor, B. Jin, Chem. Eng. J. 187 (2012) 79.
- [131] S. T. Akar, R. Uysal, Chem. Eng. J. 162 (2010) 591.
- [132] R. Marouf, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, J. Coll. Interf. Sci. 297 (2006)
- [133] J.S. Piccin, C.S. Gomes, L.A. Feris, M. Gutterres, Chem. Eng. J. 183 (2012) 30.

## CHAPITRE II

# CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DES MACHEFERS

<b>II.1. Introduction</b>	<b>72</b>
<b>II.2 Origine de l'échantillon</b>	<b>72</b>
<b>II.3 Préparation de l'échantillon</b>	<b>72</b>
II.3.1 Tri	73
II.3.2. Broyage	73
II.3.3. Tamisage	74
II.3.4 Purification de mâchefer	74
II.3.5 Activation avec l'hydroxyde de sodium	74
<b>II.4 Caractérisation chimique</b>	<b>75</b>
II.4.1. Composition chimique	75
II.4.2. Spectrométrie Infrarouge (IR)	76
II.4.3. Diffraction par rayon X	77
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
II.4.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie EDS	82
<b>II.5. Propriétés physico-chimiques</b>	<b>82</b>
II.5.1. Perte au feu	83
II.5.2. L'acidité	83
II.5.3. Surface Spécifique	84
II.5.4. Point de zéro charge	85
<b>REFERENCES</b>	<b>88</b>

## CHAPITRE II

# CARACTERISATION STRUCTURALE ET TEXTURALE DES MACHEFERS

### **II.1 Introduction**

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés pour identifier la structure et la texture des mâchefers brut et traité chimiquement.

Nous présenterons en premier lieu, les propriétés physiques des matériaux notamment la distribution granulométrique et la composition chimique. Nous évoquerons aussi les résultats des techniques de caractérisation des solides telles que fluorescence de rayons X, la diffraction des rayons X spectrométrie infrarouge (IR), spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), microscopie électronique à balayage (MEB) et la mesure de la surface spécifique par la méthode de BET.

Nous évoquerons quelques méthodes d'analyses pour déterminer les propriétés physico-chimiques de ces matériaux tel que l'acidité et le point de zéro charge (PZC).

### **II.2 Origine de l'échantillon**

Cette étude a porté sur un mâchefer issu d'un incinérateur des déchets hospitaliers de l'hôpital de Ghriss de Mascara, cet incinérateur est de type pyrolytique, la température maximale atteinte est de 800 °C. Un des paramètres fondamentaux qui contrôle la qualité des mâchefers est la nature des déchets incinérés. En réalité, les déchets collectés au sein de cet hôpital sont directement acheminés vers l'incinérateur, c'est-à-dire que ces déchets sont brûlés sans aucune opération préalable de tri (déchets de soin, de restes des ménages, etc.).

Nous avons récupéré les mâchefers justes après la combustion d'une certaine quantité des déchets. Le résidu de la combustion obtenu est un mélange noirâtre très hétérogène et n'est pas très odorant.

### **II.3 Préparation de l'échantillon**

La préparation de notre adsorbant comporte 3 étapes physiques qui sont : le tri, le broyage et finalement le tamisage. Après le matériau obtenu a subi une purification et un traitement chimique.

### II.3.1 Tri

Nous avons fait un tri minutieux afin d'enlever les grosses particules, les aiguilles, les débris de verre, le plastique, etc. On a constaté que le mâchefer obtenu est un mélange très hétérogène comme le montre la figure (II.1).



**Figure II.1.** Le mâchefer avant et après le tri.

### II.3.2. Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, pour cette raison nous avons entamé le broyage à l'aide d'un broyeur au niveau de laboratoire (Figure II.2).



**Figure II.2.** Broyeur de laboratoire.

### II.3.3. Tamisage

Les tailles des particules utilisées pour les essais de caractérisation et de l'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur afin d'homogénéiser la taille des particules. L'échantillon obtenu est sous forme d'une poudre grisâtre de granulométrie inférieure à 0,075 mm (Figure II.3). Ce matériau a subi une purification et un traitement chimique.



**Figure II.3.** L'adsorbant obtenu à partir des déchets hospitaliers incinérés.

### II.3.4 Purification de mâchefer

On prend 50 g de mâchefer et on fait le rinçage avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau de rinçage devient claire puis séchage à 105 °C pendant 24 heures. Ce matériau purifié appelé mâchefer purifié MP.

### II.3.5 Activation avec l'hydroxyde de sodium

Le mâchefer brut a été chauffé dans un four sous flux d'azote avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min jusqu'à 500 °C et maintenue à cette température pendant deux heures. 10 g du mâchefer obtenu par carbonisation ont été mélangés avec 20 g de NaOH et 100 mL d'eau distillée. Ce mélange a été maintenu sous agitation pendant 2 h puis il a subi un séchage à l'étuve pendant 4 h à 130 °C. Le produit est ensuite mis dans le même four à calcination, sous flux d'azote jusqu'à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min et maintenu à cette température pendant une heure et demi (1.5 h). Le produit obtenu a été lavé avec une solution d'acide chlorhydrique (0,1 M), puis avec de l'eau distillée chaude jusqu'à le pH de surnageant devient 6,5, le produit est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h [1]. L'échantillon obtenu est noté : MTB.

## II.4 Caractérisation chimique

La composition des mâchefers est en relation directe avec le lieu où ils ont été produits et dépend de :

- La composition des déchets incinérés (le type des déchets hospitaliers, éventuel tri en amont, etc.).
- La qualité de l'incinération (type du four, excès d'air utilisé, température, temps de séjour, etc.).

Leurs caractéristiques chimiques varient fortement dans le temps et dans l'espace. Une incinération effectuée dans des conditions bien maîtrisées conduit à des mâchefers de composition et caractéristiques physico-chimiques relativement stables.

### II.4.1. Composition chimique

La composition chimique élémentaire du mâchefer est définie par la nature et la proportion des éléments chimiques contenus dans le déchet. La composition chimique de l'échantillon brute a été déterminer par une microsonde Bruker X- fluorescence. Les résultats de l'analyse chimique quantitative des mâchefers sont représentés dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Composition chimique des mâchefers exprimée en pourcentage massique (m %)

Oxyde Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LOI	
M %	16.50	1.50	3.98	9.53	15.66	0.55	1.98	0.50	1.16	0.01	0.57	33.50

L'analyse chimique quantitative de mâchefer a montré que ce matériau est formé de différents oxydes à des pourcentages pondéraux variables. Les oxydes de sodium et de calcium sont les principaux composants suivis de la silice et de l'alumine. La perte au feu (LOI) égale à 33,5 % était sous forme de dioxyde de carbone et d'humidité.

Elle comprend :

- CO<sub>2</sub> provenant de la décomposition des carbonates ;
- H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> provenant de la combustion des matières organiques.

### II.4.2. Spectrométrie Infrarouge (IR)

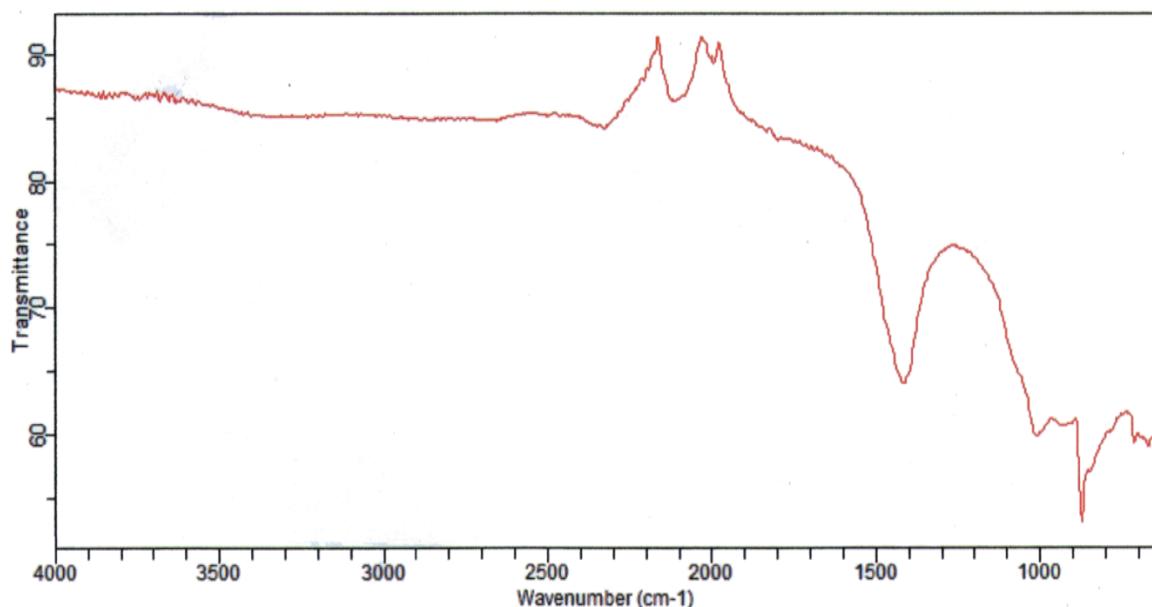
L'infrarouge IR est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des composés organiques et inorganiques dans les laboratoires. C'est une méthode de caractérisation rapide et sensible à la plupart des molécules existantes.

➤ **Principe**

L'absorption de radiation électromagnétique par une molécule induit une transition vibrationnelle lorsqu'il s'agit d'une radiation infrarouge. Le rayonnement IR est une radiation de nature électromagnétique dont son domaine se trouve à des nombres d'ondes entre  $14000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$  située entre la région visible et celle des microondes. La fenêtre spectrale de l'infrarouge se décompose en trois parties : IR proche, IR moyen et IR lointain. Nous intéressons plus particulièrement au domaine d'infrarouge moyen (MIR) ( $4000 \text{ cm}^{-1} > \nu > 400 \text{ cm}^{-1}$ ), c'est la gamme de nombre d'onde généralement utilisée et qui correspond à des énergies faibles variantes de 4 à 40KJ/mol [2].

Cette analyse spectrométrique de mâchefer à l'état brut a été faite par l'appareil type Agilent. Le spectre obtenu est montré sur la figure (II.4).

➤ **Interprétation**



**Figure II.4.** Spectre infrarouge du mâchefer.

La bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à l'élargissement asymétrique de la liaison Si-O-Si. Les bandes situées à environ  $785\text{ cm}^{-1}$  sont associées aux vibrations d'élargissement symétrique et de déformation de la liaison Si-O-Si.

En général, il a été trouvé que le mâchefer possède des pics à [3] :

- $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  : liaison de vibration Si-O (silice) ;
- $785\text{ cm}^{-1}$  : liaison de vibration de calcite ou de calcite avec magnésium
- $860\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  : liaison d'élargissement C-O (bande fine caractéristique de carbonate) ;
- $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  : vibrations des groupes siloxanes (Si-O-Si) ;
- $1450\text{ cm}^{-1}$  : bande intense caractéristique des carbonates  $\text{CO}_3^{2-}$  ;
- $2100\text{ cm}^{-1}$  : triple liaison des alcynes ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) ;
- $2200\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$  : triple liaison des nitriles ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ).

Les pics observés dans les spectres FTIR confirment la présence de quartz, de mullite, et calcite dans les mâchefers. Ceci est cohérent avec la composition chimique des mâchefers indiqués dans le tableau II.1.

#### **II.4.3. Diffraction par rayon X**

##### ➤ **Principe**

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques, ils sont caractérisés par de très courtes longueurs d'onde ( $0.1 < \lambda < 10\text{ \AA}$ ). La diffraction de rayons X est une technique couramment utilisée pour obtenir des renseignements sur la structure cristalline des phases solides.

Cette technique permet aussi de vérifier l'efficacité du traitement de purification et la cristallinité des matériaux utilisés par comparaison des diffractogrammes. Par ailleurs, l'analyse par diffraction de rayons X fournit un diagramme de diffraction caractéristique pour chaque espèce cristalline. Ce diagramme est sous forme d'un ensemble de raies de diffraction dont la position et l'intensité correspondent à une structure cristalline donnée. En effet, la distance entre les plans, dans un cristal, peut être déterminée par la diffraction des rayons X, par la Loi de Bragg [4] :

$$2 d_{hkl} \sin \Theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

$n$  : nombre entier qui désigne l'ordre de la réflexion

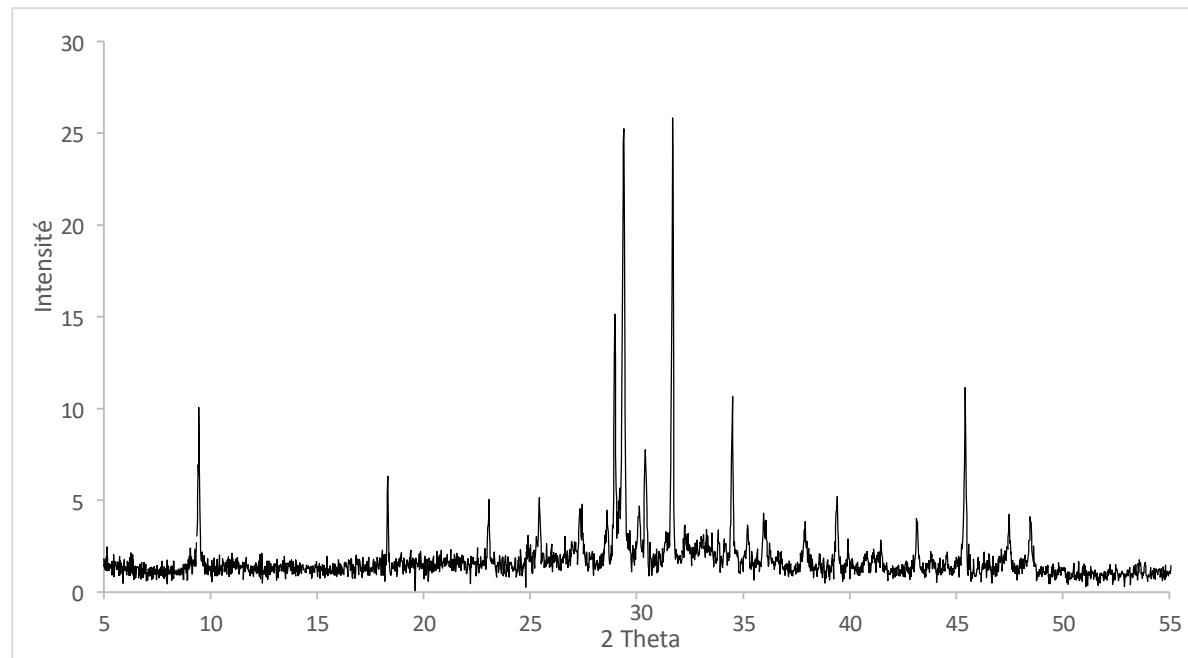
$d_{hkl}$  : distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$ .

$\lambda$  : longueur d'onde caractéristique de la source des rayons X.

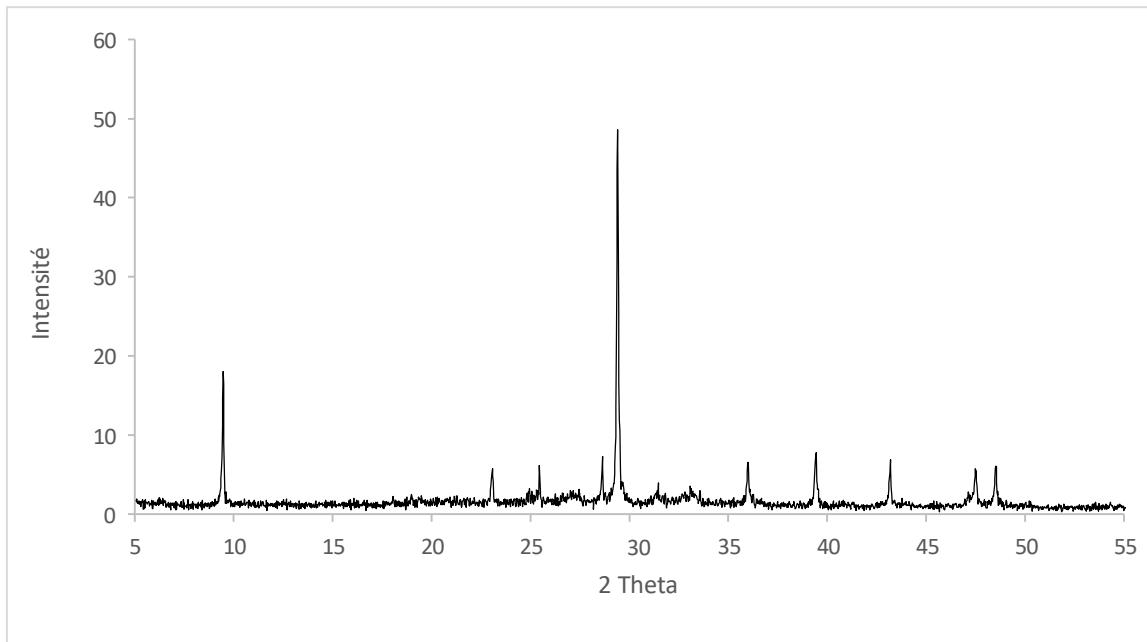
$\Theta$  : angle de diffraction.

## ➤ Interprétation

Le diffractomètre utilisé est de type D8 Advance Brucker utilisant le rayonnement  $K_{\alpha}$  du cuivre ( $\lambda = 0,154$  nm) fonctionnant à 40 kV et 40 mA avec une fente fixe. Les diffractogrammes du mâchefer brut et traité chimiquement sont représentés dans les figures (II.5) et (II.6)



**Figure II.5.** Diffractogramme du mâchefer brut.



**Figure II.6.** Diffractogramme du mâchefer traité.

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon illustré sur la Figure (II.6) montre l'existence d'espèces cristallines telles que la silice, les carbonates et le chlorure de sodium. La silice est présente sous forme de quartz à  $2\theta = 22^\circ ; 27^\circ$  et sous forme de mica à  $2\theta = 9,5^\circ$  où il est lié à l'alumine. Le pic à  $2\theta = 30^\circ$  est caractéristique de la calcite ( $\text{CaCO}_3$ ), d'autres pics du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) apparaissent à  $2\theta = 31^\circ ; 39$  et  $46^\circ$ . Le pic intense à  $2\theta = 32^\circ$  est attribué à la phase chlorure de sodium, même composition a été trouvé pour un mâchefer issu de l'hôpital d'Allemand [5].

Après activation on remarque aussi les changements de phase suivants (figure II.6) :

- Disparition des pics caractéristiques de silice sous forme de quartz à  $2\theta = 27^\circ$ , et le pic de carbonate de sodium à  $2\theta = 31^\circ$  et  $46^\circ$ .
- Disparition pratiquement complète de la raie de chlorure de sodium ( $2\theta = 32^\circ$ ) qui montre que le processus d'activation a été bien réalisé.

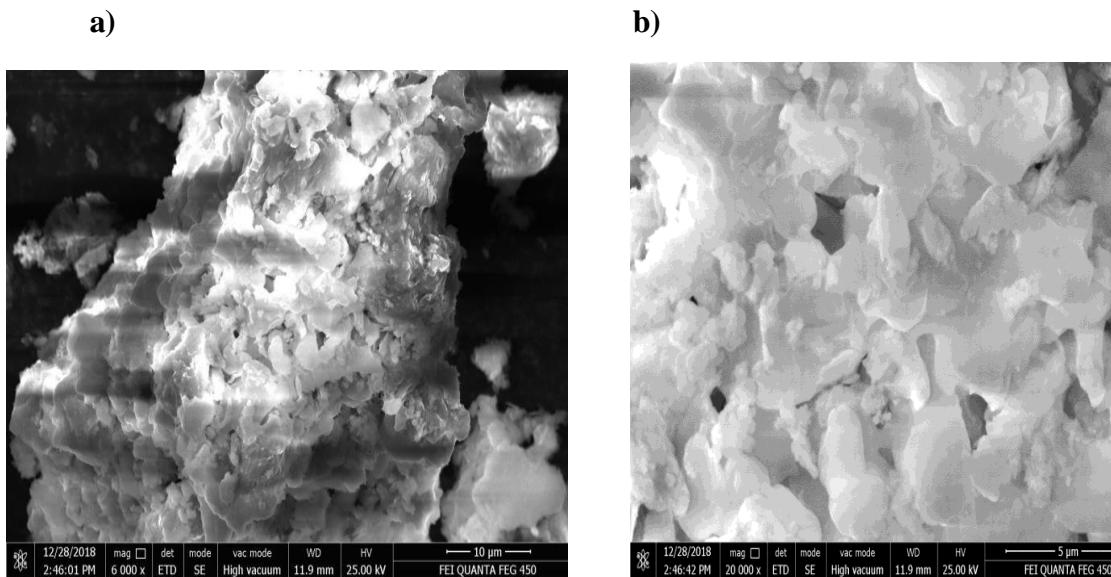
#### II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

##### ➤ Principe

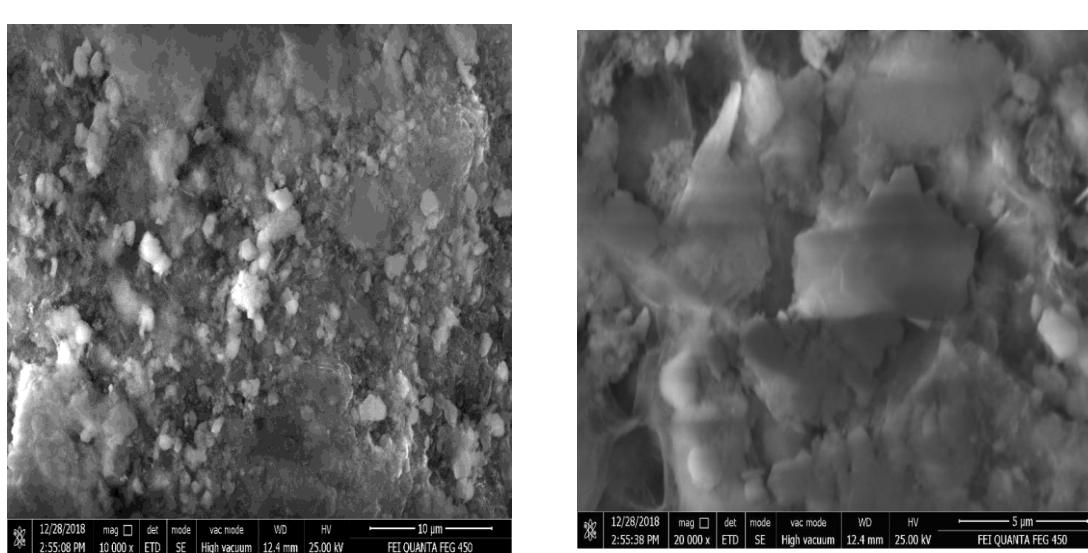
La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur

souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ [6].

La microscopie électronique à balayage constitue une source importante d'informations morphologiques souvent indispensable à la compréhension des propriétés de la surface [7]. Dès lors, un examen par microscopie électronique constitue fréquemment la première étape de l'étude de la surface d'un solide. La caractérisation de la morphologie du mâchefer brut a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type Quanta FEG 450, The Chekya. Les images obtenues à différents agrandissements sont présentées sur les figures (II.7) et (II.8).



**Figure II.7.** Clichés MEB du mâchefer brut à agrandissement : a) 6000, b) 20000



**Figure II.8.** Clichés MEB du mâchefer traité agrandissement : a) 10000, b) 20000

➤ **Interprétation**

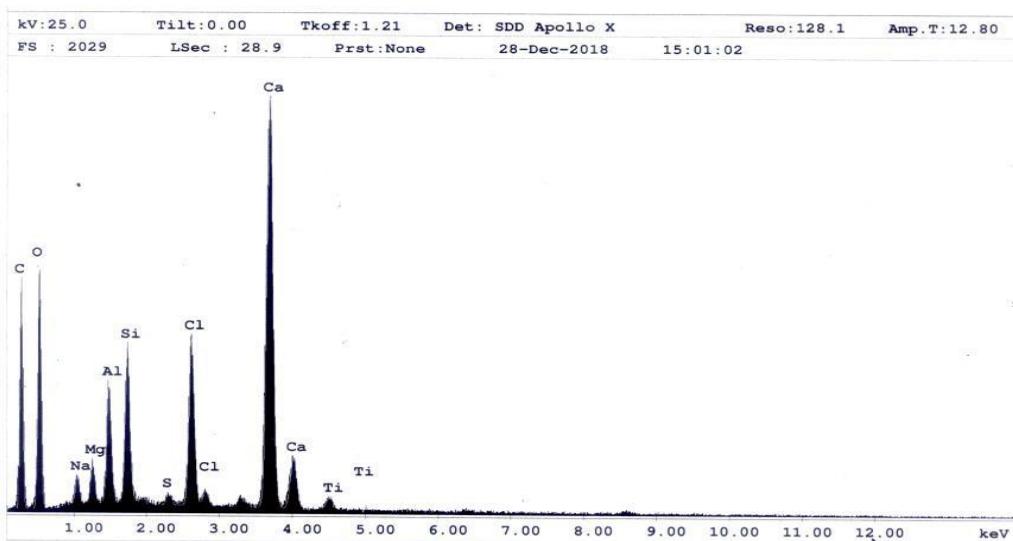
Les images MEB des mâchefers bruts représentés sur la figure (II.8) révèlent que les grains de l'échantillon se présentent sous la forme de petites couches empilées les unes sur les autres. La taille des grains est d'environ 20 µm. Il est clair qu'il y a des endroits plus lumineux que d'autres, cela peut être dû à la présence de cristallites de silice. On note également l'existence de certaines porosités en surface.

Ce qui concerne les images de MEB des mâchefers traités basiquement montrent que les grains de l'échantillon sont devenus des couches plus grandes et que la taille des grains est devenue supérieure à environ 20 µm. Il y a évidemment des endroits plus lumineux grâce aux cristaux de silice. On remarque également une certaine porosité plus importante en surface. Il apparaît clairement la forme arrondie des grains du matériau qui sont de différentes tailles. Parmi ces grains, il y a ceux qui sont libres et autres attachés.

**II.4.5 Spectroscopie à dispersion d'énergie EDS**

➤ **Principe**

C'est une technique de spectroscopie utilisée pour déterminer la nature d'un matériau, qui consiste à analyser l'énergie des rayons X qui sont émis par un échantillon de matière lorsqu'un faisceau d'électrons, de protons ou de rayons X vient interagir avec ses composants. Le spectre obtenu est présenté sur la figure (II.9).



**Figure II.9.** Spectre EDS du mâchefer

➤ **Interprétation**

L'analyse quantitative EDS associée à la microscopie électronique à balayage a indiqué la présence dans l'échantillon d'éléments tels que le silicium, l'oxygène, le carbone, le calcium, le

sodium, le chlore, l'aluminium, le magnésium et le titane. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par les analyses DRX.

## **II.5. Propriétés physico-chimiques**

### **II.5.1. Perte au feu (taux d'imbrûlés)**

Du point de vue technique, les matières organiques ont des caractéristiques indésirables. Elles subissent des changements de volume considérables sous l'effet des charges et des variations de teneur en humidité. La détermination de la proportion de matière organique s'avère donc très important.

La perte au feu ou taux d'imbrûlés correspond à la teneur en carbone organique, en carbonates et à l'eau d'hydratation liée. Le principe de détermination du taux d'imbrûlés, consiste à déterminer la perte de masse du matériau, exprimée en pourcentage du poids sec de l'échantillon initial après 2 heures de calcination à 500°C dans un four tubulaire Protherm model PTF 12/105/500. La calcination est réalisée après une étape préalable de séchage à 105 °C pendant 1 h dans l'étuve. La perte au feu PF est exprimée en pourcentage massique [8] :

$$PF (\%) = [(masse initial - masse finale) / masse initial] *100$$

En appliquant cette relation on trouve les résultats suivants :

**Tableau II.2.** Perte au feu du mâchefer.

Matériau	Perte au feu
MP	1,5
MTB	2,5

On remarque que la teneur en matière organique contenu dans les mâchefers est très faible ce qui nous permet de déduire que notre matériau est riche en matière minérale ; ceci est approuvé par des travaux antérieurs.

### **II.5.2. L'acidité**

Le pH ou potentiel d'hydrogène consiste une expression de l'acidité ou alcalinité du milieu. La méthode de mesure consiste à déterminer la différence de potentiel produite entre l'électrode de verre et mesure consiste à déterminer la différence de potentiel produite entre l'électrode de verre et l'électrode de référence plongeant dans l'échantillon à analyser. La détermination du pH de la suspension de notre matériau est très importante pour déduire la nature de la surface de mâchefer.

On mesure le pH d'une suspension, on prend 1g de chaque matériau qui sera dispersé dans 100

ml d'eau distillée. Les résultats sont les suivants :

**Tableau II.3.** Acidité du mâchefer.

Matériaux	MP	MTB
pH	9,98	6,5

On constate que le matériau MP en milieu aqueux a un comportement basique. Plusieurs études s'accordent pour estimer que cette alcalinité est essentiellement due à la présence de portlandite  $[Ca(OH)_2]$ , produit de l'hydrolyse de la chaux [9, 10]. Le matériau MTB a un comportement acide. C'est-à-dire nos matériaux possèdent un caractère cationique et anionique.

### II.5.3. Surface Spécifique

La surface spécifique d'un solide joue un rôle essentiel dans l'élimination des composés organiques et inorganiques par rétention, d'où la nécessité de connaître la porosité. Pour déterminer la surface spécifique, il est utile de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat - adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$S = 0,2687 \times V_m \times a \quad (II.2)$$

Avec :

S: aire spécifique ( $m^2/g$ )

$V_m$  : volume de la monocouche ( $cm^3 TPN/g$ )

a : la surface occupée par une molécule ( $\text{\AA}^2$ )

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de  $16,2 \text{\AA}^2$ .

Plusieurs méthodes sont généralement utilisées pour déterminer la surface spécifique, parmi elles, il y a celle de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T). L'appareil Micromeritics Flow SorbII-2300, nous permis d'accéder directement à cette mesure. Brunauer Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C-1}{CV_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (II.3)$$

L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par BET. On applique cette formule en traçant  $(P/ P_0) / V (1-P/ P_0)$  en fonction de  $P/P_0$ . On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous :

$$S = \frac{0.2687 \times a}{(A+B)} \quad (\text{II.4})$$

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau (II.4).

**Tableau II.4.** Aire spécifique selon la méthode de BET

	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume poreux $\text{cm}^3/\text{g}$	Taille des pores nm
MP	1.2904	0,006645	20.59690
MTB	31.6395	0,131579	16.63473

D'après le tableau, on peut dire que la surface du mâchefer purifié égale  $1,29 \text{ m}^2/\text{g}$  et le mâchefer traité chimiquement égale à  $31,6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Dans les deux cas de figure la surface spécifique est très importante. On peut déduire que le traitement basique a contribué à améliorer la surface spécifique et ceci due à libération plus de sites actifs qui sont accessible à la fixation de polluant.

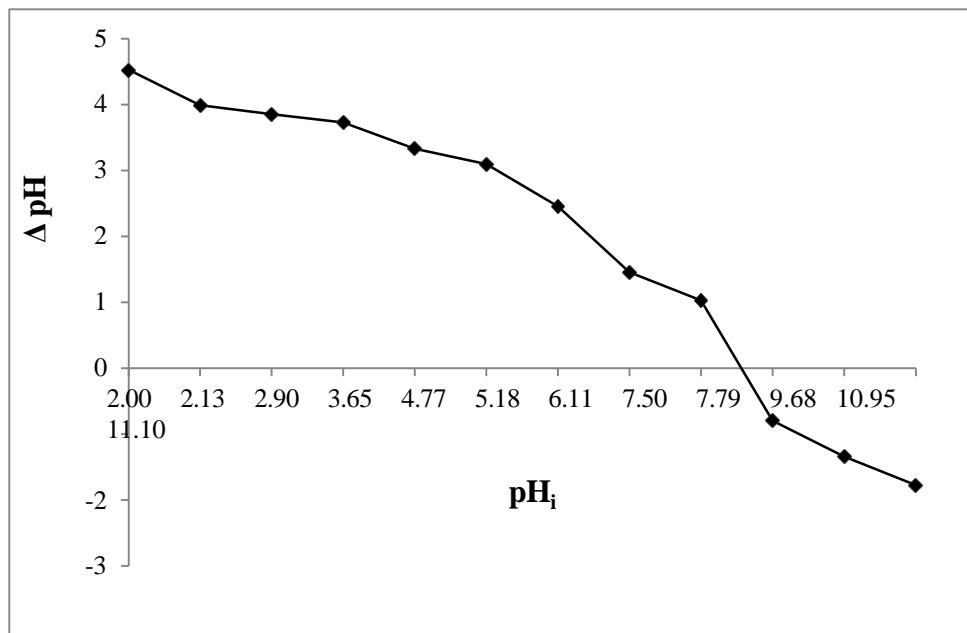
#### II.5.4. Point de zéro charge

Le pH<sub>pzc</sub> ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

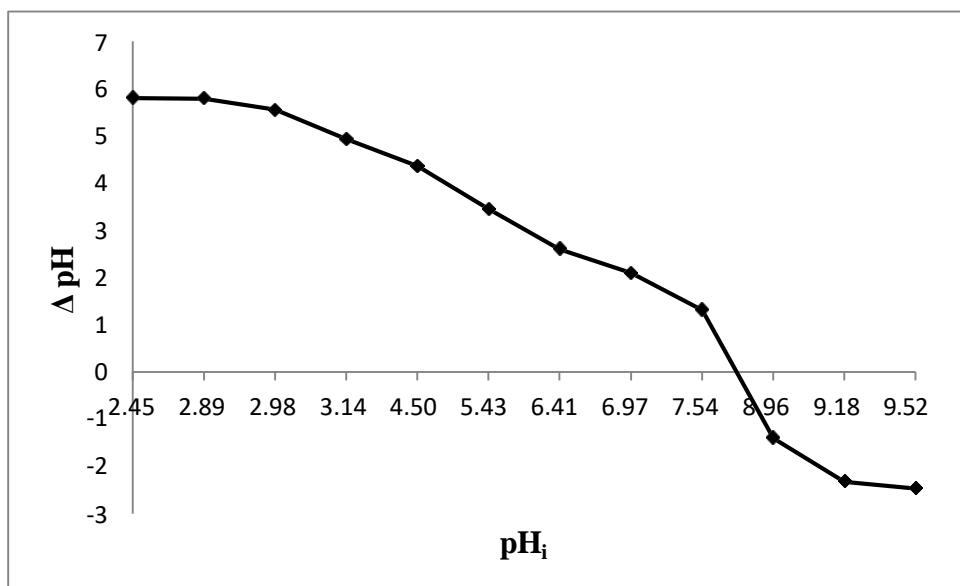
Nous avons utilisé la méthode décrite par Ferro- Garcia et al. [11] et Sontheimer et al. [12] pour déterminer le PZC du mâchefer purifié et traité. Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de  $\text{KNO}_3$  (0,01 M) de volume 20 mL, à la température ambiante. Lorsque le pH de la solution de  $\text{KNO}_3$  est fixe, on y additionne 0,1 g du matériau. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté.

Les figures (II.10) et (II.11) montrent l'évolution du  $\Delta\text{pH} = (\text{pH final} - \text{pH initial})$  en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de l'axe

des abscisses correspond au PZC de notre matériau.



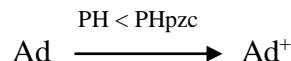
**Figure II.10.** Détermination du point de charge nulle du mâchefer brut.



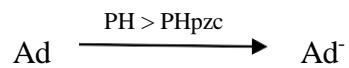
**Figure II.11.** Détermination du point de charge nulle du mâchefer traité.

### ➤ Interprétation

Si le pH de la solution est inférieur au pH<sub>pzc</sub>, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H<sup>+</sup> de la solution le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement :



Au contraire, si le pH de la solution est supérieur au pH<sub>pzc</sub> les groupes fonctionnels de surface seront déportés par la présence des ions OH<sup>-</sup> de la solution, donc le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement (favorise l'adsorption des colorants cationiques, augmentation des forces électrostatiques entre la charge négative de l'adsorbant et la charge positive de colorant) :



D'après les graphes ci-dessus, les valeurs de PZC sont égales respectivement à 8,9 et 8,4 pour MP et MTB. Ainsi, pour des pH supérieurs à ces valeurs, la surface du solide est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

## REFERENCES

- [1] A. L. Cazetta, A. M.M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita M. R. Guilherme, A. C. Martins, T. L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. *Chem. Eng. J.* 174 (2011) 117-125.
- [2] B. Royer, N.F.Cardoso, E.C.Lima, T.R.Macedo, C. Aioldi, *Sep. Sci. Technol.* 45, p129–141 (2009).
- [3] Bulletin des laboratoires des ponts et des chaussées, 230 Janvier-février (2001) ; REF 4350 pp 77-88
- [4] R. Ouahas, *Eléments de radiocristallographie*, OPU, Alger (1984).
- [5] E. Gidarakos, M. Petrantonaki, K. Anastasiadou, K-W. Schrammb, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 935–942
- [6] H. Paqueton, J. Ruste, *Technique de l'ingénieur : Microscopie électronique à balayage - Principe et équipement*, P865, 2006
- [7] S. Achour, L. Youcef, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n° 02, Juin (2003) 68.
- [8] S. Preethi, A. Sivasamy, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45 7627–7632. (2006).
- [9] F. Bodenan, P. Piantone, M. Azaroual & al. *Maturation des mâchefers d'incinération d'ordures ménagères: mise au point d'un test prévisionnel*. BRGM. RP-50001-FR, (2000), 56.
- [10] A. Giampaolo, S. LO Mastro, A. Polettini & al., *Cement and Concrete Research*, (2002), 32, pp. 769-775.
- [11] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, *Langmuir* 14 (1998) 1880.
- [12] H. Sontheimer, J.C. Crittenden, R.S. Summers, *DVGW Forschungsstells Enger-Bunte Institut*, Karlsruhe, (1988).

## CHAPITRE III

### ADSORPTION DES COLORANTS PAR LE MACHEFER PURIFIE

<b>III.1. Introduction</b>	<b>90</b>
<b>III.2 Généralités sur les colorants</b>	<b>91</b>
III.2.1. Colorant jaune dispersé 3 (DY3)	91
III.2.2. Colorant bleu brillant remazol RBBR	93
<b>III.3. Etude de l'adsorption des colorants</b>	<b>94</b>
III.3.1 Procédure expérimentale	94
III.3.2 Établissement de la courbe d'étalonnage	95
III.3.3 Effet du pH	96
III.3.4. Effet du temps de contact	97
III.3.5 Isothermes d'adsorption à la température ambiante	98
III.3.6 Isothermes d'adsorption à différentes températures	99
III.3.7. Modélisation des isothermes	101
<b>III.4. Etude cinétique</b>	<b>105</b>
a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	105
b. Modèle du pseudo second ordre	107
c. Modèle de la diffusion intra-particulaire	109
<b>III.5. Etude thermodynamique</b>	<b>111</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>117</b>

## **CHAPITRE III**

### **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LE MACHEFER PURIFIE**

#### **III.1. Introduction**

Les colorants sont des composés organiques largement utilisés dans l'industrie de textile. La présence de ces composés dans les eaux résiduaires, même à faibles concentrations, peuvent provoquer d'énormes problèmes vis-à-vis l'environnement et l'être humain en raison de leurs toxicités élevées et propriétés cancérogènes.

Plusieurs études ont été consacrées à l'élimination des colorants en utilisant différentes techniques telles que les méthodes biologiques [1], la technique membranaire [2], le procédé d'oxydation avancé [3] et l'adsorption [4]. Parmi ces méthodes, l'adsorption s'est avérée être un processus efficace et économique pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques [5]. L'adsorption est un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide ou gaz vers un solide, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité. Il demeure toutefois l'une des techniques la plus utilisée pour éliminer ces polluants, pour la simple raison qu'elle est facile à mettre en œuvre et peu onéreuse. Par ailleurs, une étude récente a montré que l'adsorption est la technique la mieux indiquée, pour le traitement des effluents industriels, contenant des colorants synthétiques [6].

Parmi les colorants synthétiques, nous avons choisi deux colorants appartenant à deux familles différentes. Le premier est le jaune dispersé 3, qui est un colorant azoïque et le deuxième est le remazol brillant bleu R, qui appartient à la famille des colorants réactifs. Les colorants dispersés sont de nature très complexe et difficiles à dégrader [7]. Il est donc très difficile d'éliminer ces colorants des eaux usées. Peu de travaux ont été réalisés pour récupérer ce type de colorant par adsorption. On peut citer l'adsorption par charbon actif [7], le chitosane [8], la bentonite [9], la biomasse [10], la zéolite [11] etc.

Concernant le remazol brillant bleu plusieurs travaux ont été réalisés pour éliminer ce colorant par différents matériaux comme la biomasse issu d'épluchure de ramboutan [12], le charbon actif développé de Enteromorpha prolifera [13], le carbone méso-poreux dérivé de l'acide alginique [14], la bentonite [15], et le gel de silice [16].

Cependant, le but de ce chapitre est d'examiner la possibilité d'utiliser le mâchefer issu de l'incinération des déchets hospitaliers en vue de récupérer ces deux colorants synthétiques en solution aqueuse.

Ce chapitre sera consacré à étudier en détail le mécanisme d'adsorption par le mâchefer brut, en présentant l'influence de pH, le temps de contact, les isothermes, les modèles d'adsorption, l'étude cinétique et thermodynamique.

### **III.2 Généralités sur les colorants**

#### **III.2.1. Colorant jaune dispersé 3 (DY3)**

##### **a. Définition**

Les colorants azoïques dispersés (Plast solubles) sont des produits chimiques d'origine anthropique (créés par les humains). On ne s'attend pas à ce qu'elles soient naturellement présentes dans l'environnement. Ils sont principalement utilisés pour la teinture de tissus (en particulier les fibres synthétiques) comme le polyester, les mélanges de polyesters, l'acétate de cellulose et le nylon [17]. Les colorants azoïques dispersés ont généralement une très faible solubilité dans l'eau (de l'ordre du nano-gramme au microgramme par litre) et de matières acryliques. Cette classe des peuvent être solubles dans des solvants qui ne contiennent pas de groupes solubilisant polaires comme les groupes acides sulfonique, acide carboxylique ou ammonium quaternaire [18, 19]

##### **b. Toxicité**

Le Disperse Yellow 3 (DY3) a été visé par l'évaluation de certains colorants dispersés en raison de préoccupations liées à la santé humaine et pour l'environnement qu'il suscite lorsqu'on l'utilise comme colorant dispersé pour la teinture des tissus. Il a été évalué conformément à la *Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999)* [LCPE] que le DY3 est persistant et intrinsèquement毒ique (PIT) chez les organismes aquatiques. Il a été conclu que ce colorant est nocif pour l'environnement. Le DY3 n'est pas produit au Canada, mais il y est importé.

L'objectif général des présentes directives consiste à limiter les rejets du DY3 et de 25 autres colorants azoïques dispersés dont la masse moléculaire est inférieure à 360 g/mol à des concentrations qui sont inférieures à la concentration estimée sans effet (CESE) de 2,3 µg/L au point de rejet final des usines de textiles [20].

Les données disponibles sur la toxicité des colorants azoïques dispersés pour les organismes aquatiques suggèrent l'existence d'effets variables sur différents organismes. Les études de toxicité chronique démontrent que les poissons et les invertébrés aquatiques sont sensibles aux colorants azoïques dispersés, plus particulièrement aux colorants composés de molécules de plus petite taille [17].

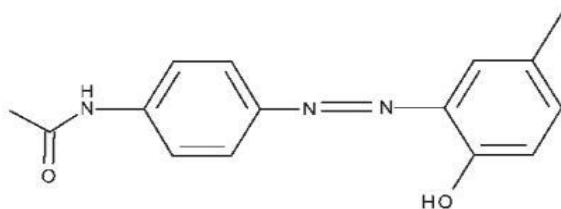
Par ailleurs, en 2010, le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) reconnu que

certains colorants azoïques non ioniques ont des propriétés mutagènes et cancérogènes [21].

**c. Structure chimique**

Le 4-(2-hydroxy-5-méthylphénylazo) acétanilide est un colorant azoïque dont la structure est constituée d'acétanilide substitué en position 4 du groupe phényle par un groupe 6-hydroxy-m-tolylazo. C'est un amide d'acide mono-carboxylique et un membre des azobenzènes. Il est fonctionnellement lié à un azobenzène.

La structure chimique de colorant jaune dispersé 3 est présentée ci-dessous dans la figure III.1



**Figure III.1.** Colorant jaune dispersé 3

**d. Propriétés physico-chimiques**

Les propriétés physico-chimiques de jaune dispersé 3 sont regroupés dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Caractéristiques du jaune dispersé 3.

	Propriété
Famille	Azoïque
Formule brut	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Formule chimique	4-(2-Hydroxy-5-methylphenylazo) acetanilide
Appellation chimique	C.I. Disperse Yellow 3
Masse molaire	296,30 g·mol <sup>-1</sup>
Apparence	Poudre jaune brunâtre
λ <sub>max</sub>	350 nm

### **III.2.2. Colorant bleu brillant remazol R**

#### **a. Définition**

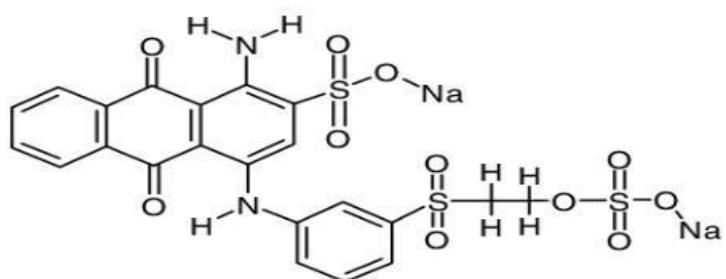
Le bleu brillant Remazol R (RBBR) est un colorant anthraquinonique à base de vinylsulfone également connu sous le nom de Reactive blue 19 [22]. Les colorants anthraquinoniques ont une large gamme de couleurs couvrant presque tout le spectre visible, mais ils sont le plus souvent utilisés pour les couleurs violettes, bleues et vertes [23]. Parmi eux, le RBBR est fréquemment utilisé comme matière de départ dans la production de colorants polymères [24]. Il présente les avantages d'une couleur vive, de techniques d'application faciles, d'une faible consommation d'énergie dans le processus de teinture et d'une grande solubilité dans l'eau [25].

#### **b. Toxicité**

C'est un colorant nocif qui peut endommager la vie aquatique et également la vie végétative si l'eau contaminée est utilisée pour l'irrigation [26]. Cependant, le rejet de résidus de colorants réagi directement dans les sources d'eau et peut entraîner une pollution de l'environnement ainsi que de graves dommages aux organismes aquatiques en raison de leur toxicité, de leur cancérogénicité et de leur non-biodégradabilité ; cette dernière permet leur accumulation dans les plans d'eau, ce qui peut entraîner une réduction de la quantité d'oxygène dissous [27].

#### **c. Structure chimique**

La structure chimique de colorant bleu remazol brillant R est présentée ci-dessous dans la figure III.2.



**Figure III.2.** Colorant Bleu Remazol Brillant R.

#### d. Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de Bleu Remazol Brillant R sont regroupées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2.** Caractéristiques du Bleu Remazol Brillant R.

	Propriété
Famille	Anthraquinonoque
Formule brut	$C_{22} H_{16} N_2 O_{11} S_3 Na_2$
Formule chimique	Disodium 1-amino-9,10-dioxo-4-{3-[2-(sulfonatoxy) ethane-1- sulfonyl]anilino}-9,10-dihydroanthracene-2-sulfonate
Appellation chimique	C.I Reactive Blue 19
Masse molaire	626,55 g/mol
Apparence	Bleu foncé
$\lambda_{max}$	590 nm

### III.3. Etude de l'adsorption des colorants

#### III.3.1 Procédure expérimentale

Les deux colorants jaune dispersé 3 et bleu brillant remazol R qui sont souvent appelés respectivement DY3 et RBBR, étaient fourni par la société textile SOITEX (Tlemcen, Algérie). Les solutions mères des colorants synthétiques ont été préparées en dissolvant des quantités de colorant précisément pesées (1 g/L) dans de l'eau déminéralisée. Des solutions de colorants ont été préparées dans une plage de concentrations initiales de 50 à 300 mg/L. Pour chaque expérience d'adsorption, 0,01 g du mâchefer purifié est mélangée avec 20 ml de solution de colorant, à la concentration désirée. Les suspensions ont été agitées à température ambiante ( $17 \pm 2$  °C) pendant 3 h de temps de contact. Par la suite, le mélange est filtré, puis centrifugé. Quelques millilitres de surnageant est prélevé pour l'analyse par spectrophotométrie UV-Vis type Specord 210 plus, Analytik Jena à des longueurs d'onde maximales respectivement, de 350 nm pour DY3 et 590 nm pour RBBR.

La concentration en colorant retenu par l'adsorbant a été calculée à l'aide de la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad (\text{III.1})$$

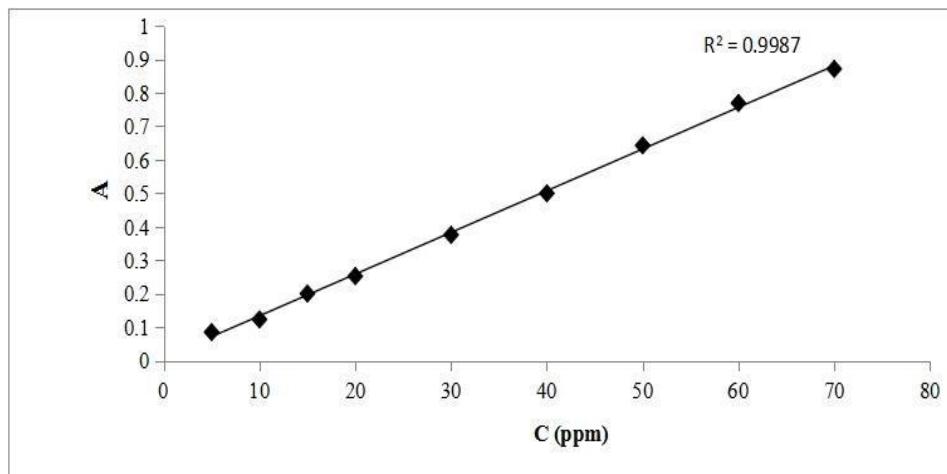
Où :

$Q_e$  est la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),  $C_0$  et  $C_e$  sont respectivement la concentration initiale et la concentration de colorant à l'équilibre (mg/L),  $V$  est le volume de solution (L) contenant l'adsorbat et  $m$  est la masse (g) de l'adsorbant.

### **III.3.2 Établissement de la courbe d'étalonnage**

- ✓ Dans une fiole jaugée de 1000 ml, on prépare une solution mère de Disperse Yellow 3 et Remazol Brillant Blues à 1000 ppm.
- ✓ A partir de cette solution, on prépare des solutions diluées du colorant de concentration 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 ppm par simple dilution.
- ✓ On mesure l'absorbance de chaque solution, en fixant la longueur d'onde maximale du DY3 à 350 nm et RBBR à 590 nm, par spectrophotomètre UV/ visible.
- ✓ On trace la droite absorbance en fonction de la concentration du colorant ( $A = f(C)$ ).

Les courbes d'étalonnages sont représentées graphiquement dans les figures (III.3) et (III.4).



**Figure III.3.** Courbe d'étalonnage de RBBR.

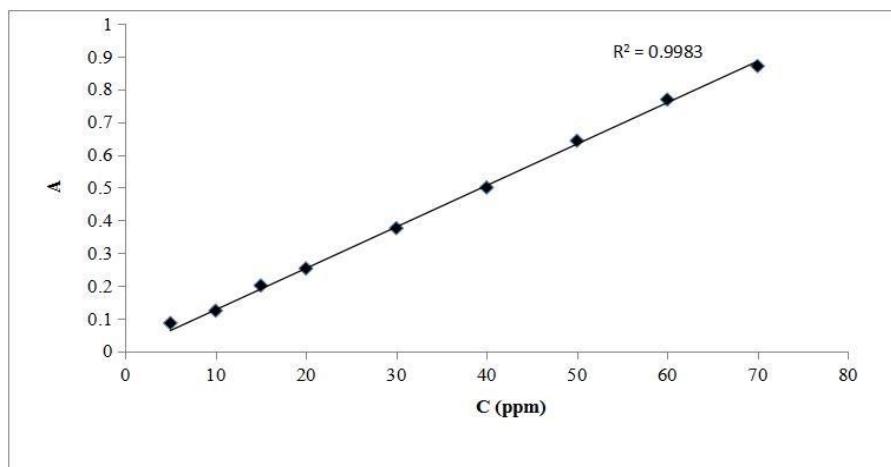


Figure III.4. Courbe d'étalonnage de DY3.

### III.3.3 Effet du pH

L'effet pH était un paramètre de contrôle important dans le processus d'adsorption. L'effet du pH sur l'adsorption de DY3 et RBBR par le mâchefer brut a été étudié en utilisant des solutions de colorant (100 ppm) mise en contact avec 0.05 g de l'adsorbant. Le pH initial de la solution a été ajusté dans le domaine 3 à 12 par l'ajout de HCl (1N) ou NaOH (1N).

La variation de la quantité adsorbée en fonction du pH pour les deux colorants est montrée sur la figure (III.5).

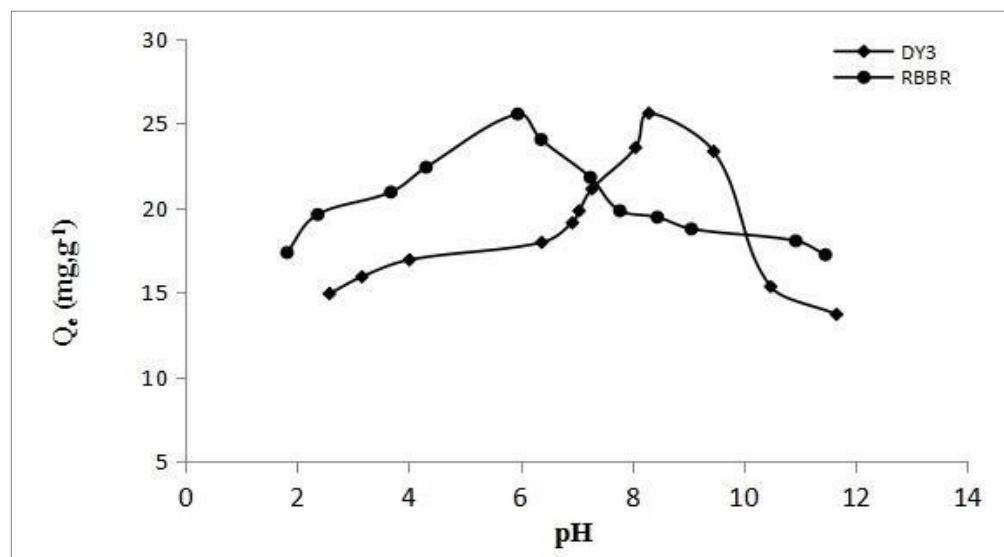


Figure III.5. Influence du pH sur la fixation de DY3 et RBBR sur le mâchefer brut.

( $C_0=100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $m=0.05\text{g}$ ,  $V=20 \text{ ml}$ )

Nous constatons d'après les deux figures que la quantité du DY3 et RBBR adsorbée sur le mâchefer brut augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur maximale. Le changement de pH avec l'adsorption des colorants sur le mâchefer purifié indique l'évolution des quantités de colorants adsorbées via le pH de solutions et il convient de noter que la forme des courbes a été similaire. La quantité de DY3 adsorbée (25,61 mg/g) était le plus élevé à pH 8,3.

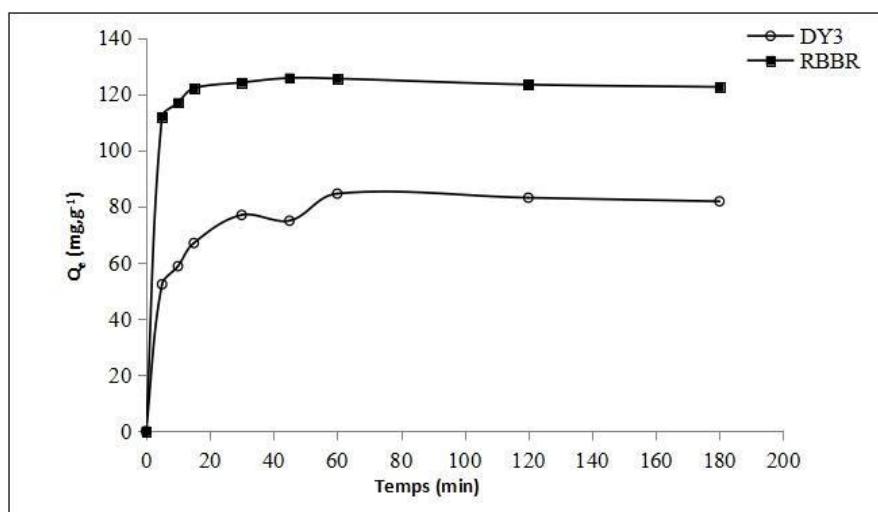
La quantité de RBBR adsorbée a été atteinte un maximum (25,57 mg/g) à pH 6,0. En cas de dispersion colorant, l'adsorption augmente considérablement à partir du milieu acide au milieu de base. De plus, la PZC s'est produite à un pH de 8,9. Notez que DY3 est généralement neutre ou anionique dans solution et a tendance à être adsorbée sur la surface solide qui est chargé positivement. De plus, les colorants dispersés sont hydrophobes, donc la solubilité des colorants dispersés dans une solution aqueuse la solution est faible ; Ils ont tendance à s'accumuler aux surfaces des adsorbants. D'après la littérature, l'adsorption de certains colorants dispersés est restée constante dans la plage de pH de 4 à 10.

Sachant que le RBBR est un colorant anionique en solution, son adsorption sur les mâchefers était très élevée en milieu acide lorsque les charges électriques de l'adsorbat et de l'adsorbant étaient de signe opposé, ce qui crée les forces électrostatiques d'attraction.

#### **III.3.4. Effet du temps de contact**

L'influence de temps d'agitation sur l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer est une étape très importante, car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre. De plus, la variation de la capacité d'adsorption en fonction du temps nous aide à établir et comprendre la cinétique d'adsorption.

Cette étude a été menée sur une série d'échantillons préparés selon le protocole expérimental décrit précédemment. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.6, qui représente l'évolution de la quantité des colorants adsorbées par le mâchefer ( $Q_e$ ) en fonction du temps de contact.



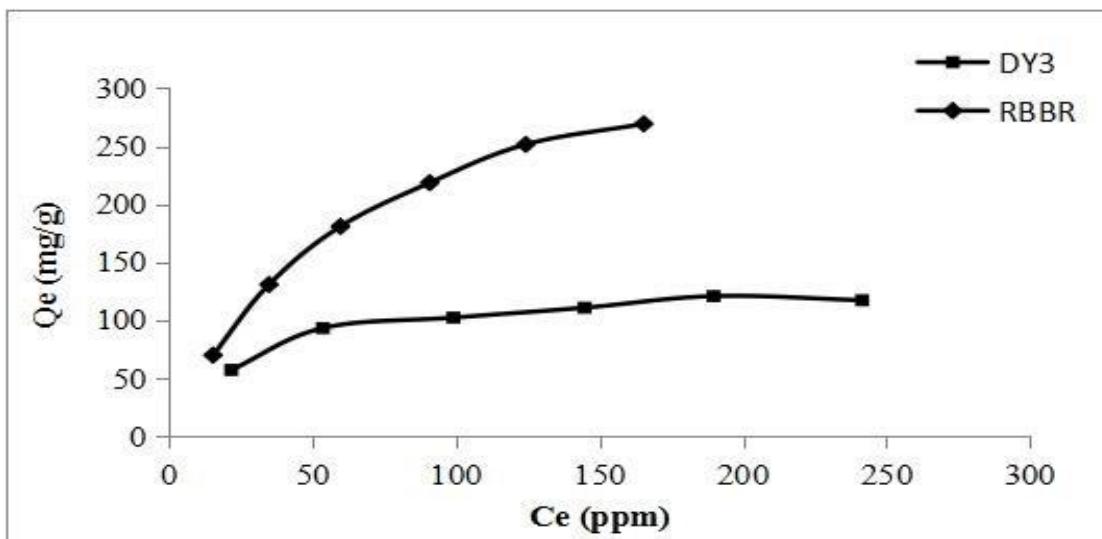
**Figure III.6.** Effet du temps sur l'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer brut.

( $C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ )

Le taux d'adsorption des colorants était très rapide dans les premiers temps du processus et le maximum d'adsorption a été atteint à 15 min. L'équilibre d'adsorption des colorants a été atteint à 60 min pour le colorant DY3 et 45 min pour RBBR, au-delà de ces valeurs les quantités des colorants adsorbées se stabilisent au cours du temps. Une augmentation supplémentaire du temps de contact n'a pas amélioré le processus d'adsorption des colorants. Le taux d'adsorption rapide au stade initial peut s'expliquer par une disponibilité accrue du nombre de sites de liaison actifs sur la surface adsorbant.

### III.3.5 Isothermes d'adsorption à la température ambiante

Pour déterminer la quantité de DY3 et RBBR fixée par le mâchefer brut, nous avons établi les isothermes d'adsorption à la température ambiante et à différentes températures en respectant les mêmes conditions opératoires pour les deux colorants, sauf que le pH de la solution de DY3 a été ajusté au pH égale à 9 et pour le colorant RBBR à l'environ de 6. Les isothermes sont représentées sur la figure III.7, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la quantité de colorant restante dans la solution à l'équilibre (mg/L).



**Figure III.7:** Isotherme d'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer purifié.

( $C_0 = 50-300 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m = 0,01\text{g}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $T$  ambiante)

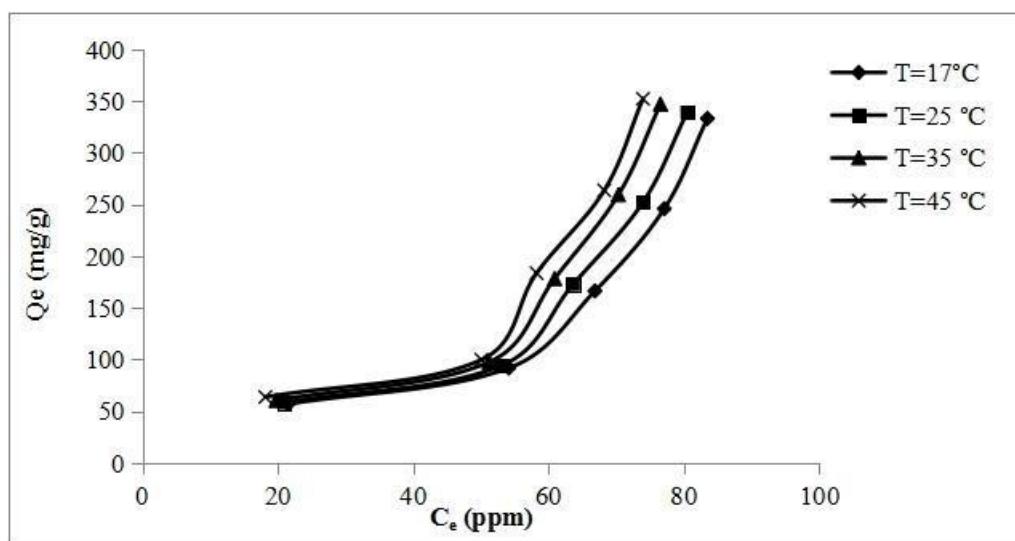
La relation entre la quantité adsorbée de colorants et sa concentration à l'équilibre en solution aqueuse est représenté par l'isotherme ci-dessus. Lorsque la concentration à l'équilibre du colorant augmente, la quantité adsorbée augmente. En utilisant la classification de Giles et al., l'isotherme expérimentale obtenue des deux colorant est de type L [28]. Ce type suggère que l'adsorption est favorable aux molécules aromatiques et à l'existence d'une faible compétition entre l'adsorbat et le solvant pour l'occupation des sites d'adsorption.

En comparant les deux isothermes, l'absorption du RBBR (269,36 mg/g) est bien supérieure à celle de DY3 (120,64 mg/g). Les molécules de taille plus petite sont favorables à l'adsorption, d'où leur facilité à s'infiltrer dans les pores de l'adsorbant. Mais dans notre cas, le colorant réactif était mieux adsorbé malgré sa taille comparativement plus grande au colorant dispersif. Comme le montre les figures III.1 et III.2, le colorant RBBR a plus de groupes fonctionnels (3 groupes acide sulfonique et 1 groupe amine) que DY3 (1 groupe hydroxyle et 1 groupe acide carboxylique). Par conséquent, le facteur des groupes fonctionnels est privilégié par rapport à celui de la taille de la molécule.

### III.3.6 Isothermes d'adsorption à différentes températures

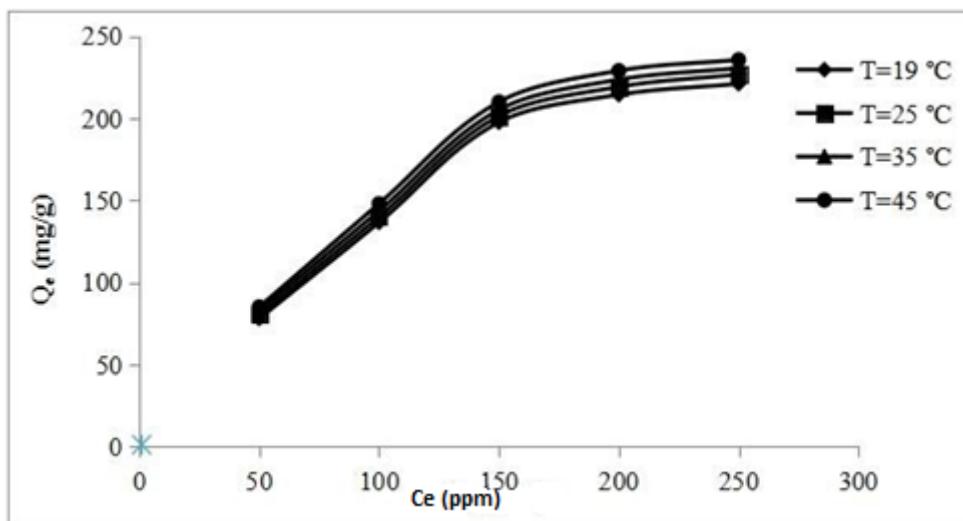
Cette étude va nous servir à voir l'influence de la température sur la quantité adsorbée des colorants sur le mâchefer brut dans le but de calculer les chaleurs d'adsorption. Les températures étudiées sont les suivantes : 25, 35, et 45 °C.

Les isothermes d'adsorption des colorants par le mâchefer purifié sont représentées sur les figures (III.8 et III.9).



**Figure III.8.** Isothermes d'adsorption du DY3 par le mâchefer purifié.

On constate, d'après les figures exposées auparavant, que l'allure des isothermes est presque identique à différentes températures. En général, elle est de type S comme celui obtenu à la température ambiante, ce qui indique une adsorption coopérative. On remarque qu'il y a une légère augmentation de la quantité adsorbée lorsque la température augmente donc la variation de la température n'influe pas vraiment sur la quantité adsorbée. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la température favorisera la mobilité des ions de colorants et elle permettra aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin. Par conséquent, la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores va augmenter. La quantité adsorbée par le mâchefer a atteint 352 mg/L à la T° d'adsorption de 45 °C, cette quantité est appréciable.



**Figure III.9.** Isothermes d'adsorption du RBBR par le mâchefer purifié.

On constate d'après cette figure que la quantité adsorbée augmente légèrement avec l'élévation de la température. Généralement, l'allure des isothermes est de type L.

### III.3.7. Modélisation des isothermes

Dans cette étude nous avons appliqué les deux modèles classiques de Langmuir et Freundlich ainsi que le modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R), en vue de décrire les résultats et les isothermes expérimentales. La validité d'un modèle théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation  $R^2$ .

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant-adsorbat.

#### a- Modèle de Langmuir

L'équation générale de Langmuir linéarisée est la suivante [29] :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_m} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{III.2})$$

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température.

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir, le tracé de la fonction  $C_e/Q_e = f(C_e)$ , sous forme d'une droite.

Les principaux paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les deux colorants sont regroupés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Colorant	Equation	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$
DY3	$Y = 0,0076 x + 0,1974$	131,580	0,0386	0,206	0,996
RBBR	$Y = 0,0026 x + 0,0175$	384,61	0,0148	0,403	0,999

D'après les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir présentés dans le tableau ci-dessus, on constate que la valeur du coefficient de corrélation  $R^2$  est de 0,99 pour les deux colorants, ce qui indique que le modèle de Langmuir décrit mieux nos résultats expérimentaux de l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer purifié. Ces résultats indiquent une probable formation de la monocouche sur la surface de matériau. En plus toutes les valeurs du facteur  $R_L$  sont entre 0 et 1, où l'adsorption est favorable, également suite à la faible valeur de la constante d'équilibre  $K_L$  (0,038 et 0,0148 L/mg),

Selon le modèle de Langmuir tous les sites actifs sont identiques, ils ne peuvent renfermer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un matériau microporeux [32]. Néanmoins, même si l'équation de Langmuir obtenue ne permet pas de rendre compte précisément des mécanismes d'adsorption, elle présente une relation empirique simple permettant de décrire les courbes expérimentales obtenues.

### **b- Modèle de Freundlich**

L'équation qui représente le modèle de Freundlich est la suivante [33] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.3})$$

avec :

$K_F$ : constante tenant compte de la capacité d'adsorption ;

$1/n$  : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption.

Les valeurs du paramètre d'intensité  $1/n$ , indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité [34].

- Lorsque  $n = 1$ , l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interactions entre les espèces adsorbées ;
- Lorsque  $1/n < 1$ , l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent ;
- Lorsque  $1/n > 1$ , l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue.

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log (Q_e) = 1/n \log C_e + \log k_F \quad (\text{III.4})$$

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe :  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (III.4).

**Tableau.III.4.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Colorant	Freundlich		
	$K_f$	$n$	$R^2$
DY3	25.305	3,201	0,91
RBBR	16,224	1,757	0,976

L'équation de Freundlich permet d'avoir une représentation satisfaisante des isothermes d'adsorption de DY3 et RBBR par le mâchefer purifié, car le coefficient de corrélation est égal à 0.976 pour RBBR et 0.910 pour DY3. L'indice d'intensité d'adsorption  $1/n$  est inférieure à 1, ce qui montre que l'adsorption de les deux colorant par le mâchefer est favorable.

#### c- Modèle Dubinin-Radushkevich

Ce modèle peut être appliqué pour décrire l'adsorption sur les deux surfaces homogènes et hétérogènes. L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation [35] :

$$Q_e = Q_{\max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (\text{III.7})$$

La forme linéaire de l'équation (III.4) est :

$$\ln Q_e = \ln Q_{\max} - \beta \varepsilon^2 \quad (\text{III.8})$$

avec :

$Q_{\max}$  : capacité d'adsorption à la saturation.

Les paramètres de linéarisation de l'équation de D-R sont représentés dans le tableau (III.5).

**Tableau III.5.** Paramètres de linéarisation du modèle de D-R.

Colorant	Q <sub>max</sub> (mg/g)	β (mol <sup>2</sup> /kJ <sup>2</sup> )	E (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
Dy3	112,50	6 .10 <sup>-5</sup>	0,0912	0,954
RBBR	222,74	5 .10 <sup>-5</sup>	0,100	0,873

D'après les résultats représentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> est supérieur à 0,90 pour le DY3 et inférieur à cette valeur pour le RBBR, ce qui signifie que le modèle de D-R peut décrire nos données expérimentales pour le colorant dispersif,

La valeur d'énergie d'adsorption calculée par le modèle de D-R est égale à 0.0912 et 0.100 kJ/mol pour DY3 et RBBR, respectivement. Ces valeurs sont inférieures à 8 kJ/mol, donc on peut déduire que l'adsorption de ces colorants par le mâchefer purifié est de type physique. D'après les résultats de modélisation mentionnés ci-dessus, on peut déduire que le modèle de Langmuir exprime mieux les données expérimentales d'adsorption des colorants DY3 et RBBR sur le mâchefer brute (R<sup>2</sup> = 0,99). Ainsi, les molécules du colorant pourraient être adsorbées sur une surface homogène et aucune interaction entre les espèces adsorbées. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption des colorants par le mâchefer brut suit l'isotherme de Langmuir. Dans des travaux antérieurs, le modèle de Langmuir a décrit mieux les données expérimentales d'adsorption de colorant dispersif par la bentonite [9], biomasse [36], et zéolithe [37] et même pour le colorant RBBR par le charbon actif [38], cendre [39] et mâchefer [40].

#### **III.4. Étude cinétique**

Dans le but d'examiner le mécanisme d'adsorption des colorants par le mâchefer purifié, il est recommandé de définir l'ordre de la réaction. Les modèles appliqués à fin d'analyser nos résultats expérimentaux, sont ceux du pseudo premier ordre, pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particule.

➤ **Procédure expérimentale**

- On prépare une série de solution de colorant DY3 et RBBR à concentration 100 ppm
- On y ajoute la même quantité d'adsorbant 0.01g pour les deux colorants.
- On varie le temps de contact de 0 à 180 min.

Les paramètres maintenus constants sont :

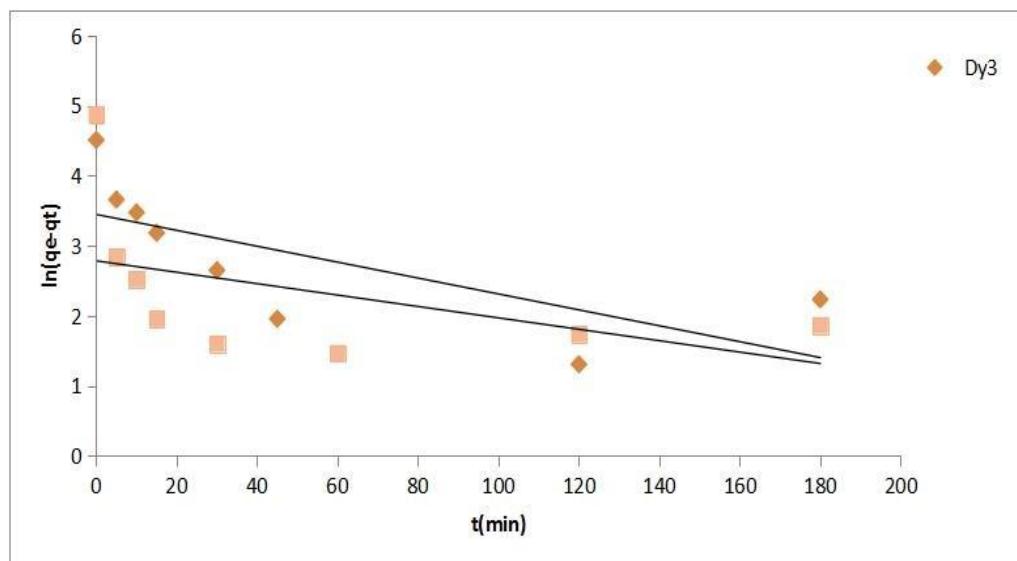
- pH = 5.94 pour DY3 et 9 pour RBBR.
  - Volume de solution = 20 mL.
  - La température ambiante.
- ✓ Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le colorimètre à la longueur d'onde  $\lambda_{\max} = 350$  nm pour DY3 et  $\lambda_{\max} = 590$  nm.

#### a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

L'équation de la vitesse du pseudo-premier ordre est donnée par l'expression de Lagergren et Svenska [41] :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - K_1 t \quad (\text{III.9})$$

Le tracé de la droite  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ , nous permet de calculer la constante de vitesse, qui est tout simplement la pente de la droite. Ce tracé est présenté par la figure (III.10).



**Figure III.10 :** Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer brut.

On constate que les points expérimentaux ne sont pas alignés pour les deux colorants, c'est-à-dire ces résultats ne coïncident pas avec les données théoriques. Les paramètres de linéarisation de ce modèle sont regroupés dans le tableau (III.6) suivant :

**Tableau III.6.** Constantes de modèles cinétique 1<sup>er</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR.

Constantes	DY3	RBBR
K <sub>1</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,011	0,0081
Q <sub>e</sub> (mg/g)	31,468	16,224
R <sup>2</sup>	0,508	0,225
Q <sub>exp</sub> (mg/g)	84,51	123,65

D'après les résultats obtenus, les faibles valeurs du coefficient de régression (R<sup>2</sup>) du modèle cinétique du premier ordre, laisse supposer que l'adsorption n'obéit pas à ce type de cinétique. Les capacités d'adsorption viennent confirmer cette hypothèse, puisque leurs valeurs obtenues graphiquement ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement.

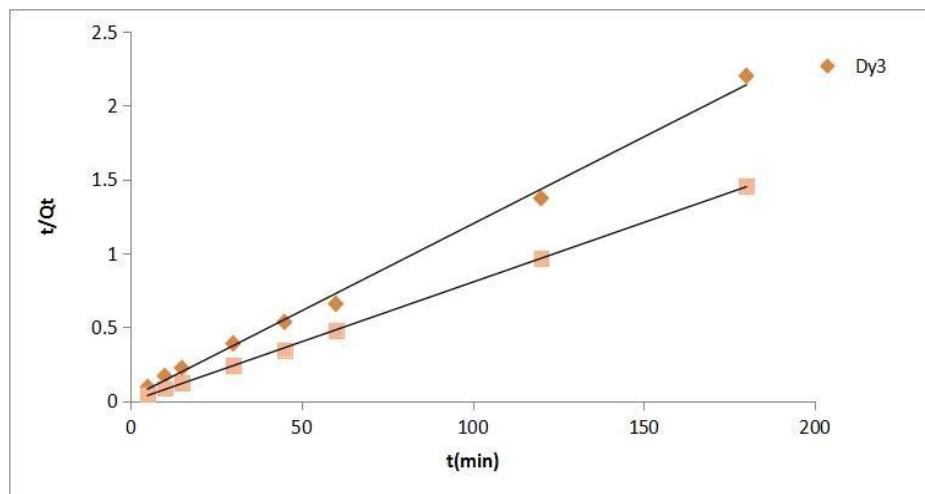
### b. Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible. La réaction du pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante [42] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.10})$$

K<sub>2</sub> : la constante de vitesse du pseudo deuxième ordre (mg/g)<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>.

Le tracé de la droite  $t / q_t = f(t)$  nous permet de calculer la constante de vitesse K<sub>2</sub>. Les courbes sont représentées dans la figure III.11.



**Figure III.11.** Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer brut.

On observe d'après cette figure que l'allure est une droite pour les deux colorants. Les résultats expérimentaux obtenus coïncident parfaitement avec les données théoriques. Les résultats de calcul des constantes cinétiques pour les deux adsorbants sont rassemblés dans le tableau III.7.

**Tableau III.7.** Constantes de modèles cinétique 2<sup>eme</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR.

Constantes	DY3	RBBR
$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,0037	0,06
$Q_e$ (mg/g)	90,90	129,87
$R^2$	0,999	0,999
$Q_{exp}$ (mg/g)	84,51	123,65

D'après ces résultats, on peut dire que la cinétique du pseudo-second ordre est le modèle approprié à l'adsorption des colorants sur notre adsorbant, puisque les valeurs de coefficient de corrélations  $R^2$  sont très proches de l'unité. Ceci est confirmé par le fait que les valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentales et théoriques sont presque identiques. La valeur de la constante de vitesse pour RBBR (0,06 g/mg.min) était supérieure à celle de DY3 (0,0037 g/mg.min), ce qui signifie que la réaction d'adsorption du colorant réactif sur les mâchefers était facile et rapide par rapport à celle du colorant dispersif.

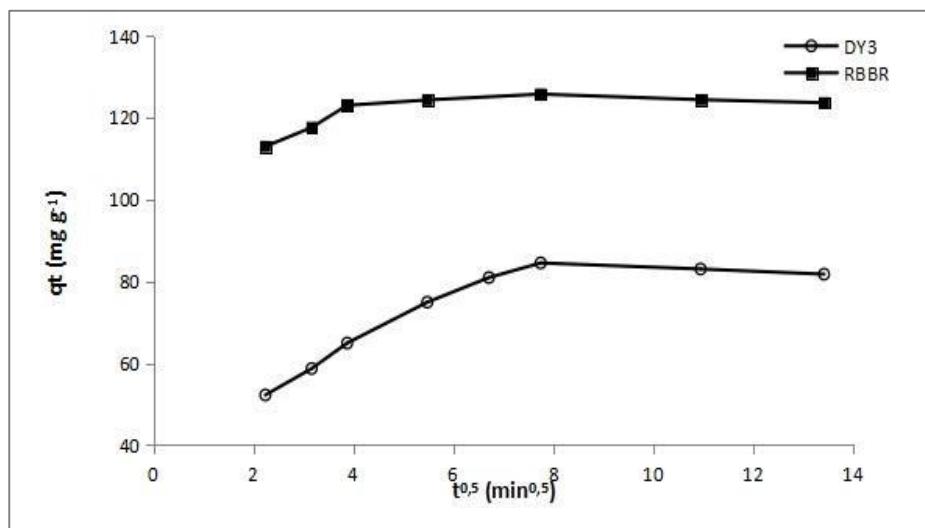
Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption du RBBR sur l'alginate [43] et sur la zéolithe [37], et le colorant dispersif orange 25 sur biomasse [36] et DY42 sur bentonite [9].

### c. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Ce modèle a été appliqué dans cette étude afin de déterminer si diffusion d'intra-particulaire est l'étape limitante. L'expression de la vitesse de ce modèle est comme suit [44,45] :

$$Q_t = K_{\text{int}} t^{1/2} + C \quad (\text{III.11})$$

Le tracé de  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  est donné par la figure (III.12).



**Figure III.12.** Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de DY3 par mâchefer.

La courbe du DY3 montre qu'il y a deux parties linéaires. Ceci indique que la diffusion se déroule en deux étapes, la partie initiale est attribuée à la diffusion dans le film liquide à la surface externe du solide et la deuxième représente la diffusion intra-particulaire. Les valeurs des constantes  $k_{\text{int}}$  et  $C$  ont été obtenus à partir de la deuxième partie linéaire. On remarque que la ligne ne traverse pas l'origine cela signifie que la diffusion dans les pores n'était pas la seule étape qui contrôle le processus d'adsorption du DY3 sur les mâchefers et que d'autres mécanismes jouent également un rôle important et peuvent affecter l'adsorption de DY3 [46]. Des résultats similaires ont déjà été rapportée pour l'adsorption du DY211 sur le sépium [47] et du disperse orange 25 sur la biomasse [36].

Ce qui concerne la cinétique par la diffusion de colorant RBBR, on constate que le tracé est multilinéaire et il y avait trois parties différentes, indiquant l'existence de trois étapes d'adsorption différentes. La partie initiale est attribuée à la diffusion dans le film liquide à la surface externe du solide, la deuxième représente la diffusion intra-particulaire et l'étape finale indique l'adsorption c'est-à-dire la fixation de soluté dans les sites actifs du grain d'adsorbant. Les valeurs des constantes  $k_{int}$  et C ont été obtenus à partir de la deuxième partie linéaire. Le plateau qui suit la deuxième partie est l'équilibre d'adsorption final. En cette partie, la diffusion intra-particulaire commence à se ralentir en raison de la diminution de la concentration en colorant dans la solution [48]. Cependant, les lignes obtenues n'ont pas traversé l'origine, ceci indique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape limitante et le control par le film liquide peut être impliquée dans le processus.

Dans des travaux antérieurs, ils ont trouvé des mêmes résultats pour l'adsorption de RBBR par les cendres [49], charbon actif [50] et biosorbant Macrophyte [51]. Les constantes de modèle cinétique intra-particulaire pour le mâchefer purifié sont représentées dans le tableau (III.8).

**Tableau III.8.** Constantes du modèle cinétique intra-particule.

Adsorbant	$k_{int}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	C	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$R^2$
DY3	6,991	37,63	$2,3 \ 10^{-10}$	0,992
RBBR	0,705	120,3	$3,15 \ 10^{-10}$	0,994

Le tableau III.8 montre les paramètres de diffusion intra-particule pour le processus d'adsorption. Les valeurs de coefficient de corrélation  $R^2$  pour ce modèle sont proches de l'unité, indiquant que l'adsorption de DY3 et RBBR suit la diffusion d'intra-particulaire. Cette étape de diffusion a été débutée après un temps de contact égal à 60 minutes pour DY3 et 45 minutes pour RBBR. Lors d'adsorption de colorant dispersif orange DO25 par la biomasse, la diffusion intra-particulaire a été entamée à 20 mn [36] et à 25 min pour l'adsorption de RBBR par les cendres [49].

Les paramètres de diffusion intra-particulaire représentés dans le tableau ci-dessus, la constante de vitesse d'adsorption  $K_{int}$  déterminé à partir de la pente de la seconde partie linéaire et la constante C (ordonnée à l'origine) exprime l'épaisseur de la couche limite. On constate que la constante  $K_{int}$  est plus élevé dans le cas de DY3 (6,991), ce qui signifie que la mobilité des molécules DY3 est plus intense que celle des molécules RBBR. Ceci peut être expliquer par la différence de la taille des molécules des deux colorants, le RBBR est plus grand que

DY3 [52]. Cependant, la valeur de C est très élevée pour le RBBR que DY3, c'est- à-dire l'épaisseur de la couche limite dans le film liquide d'adsorption de RBBR est très large donc les molécules de colorant prennent beaucoup plus de temps pour accéder aux micropores de l'adsorbant ce qui est confirmé par la constante de vitesse qui est faible par rapport au colorant DY3.

Le coefficient de diffusion  $D_p$  est calculé par la relation (I.22), les valeurs obtenues sont égales à  $2.3 \cdot 10^{-10}$  et  $3.15 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$  pour le DY3 et RBBR, respectivement. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle  $10^{-10} - 10^{-13} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$ , ce qui confirme que le processus est contrôlé par la diffusion de pores [53]. Les valeurs des coefficients de diffusion dépendent largement des propriétés de la surface des adsorbants. Les valeurs trouvées sont proches de celles trouvées pour l'adsorption de méthyle violet et bleu de méthylène sur sépiolite [54].

### **III.5. L'étude thermodynamique**

Afin de compléter l'étude de l'adsorption de DY3 et RBBR par le mâchefer brut, il est conseillé de réaliser une étude thermodynamique d'adsorption.

#### **III.5.1. Mode opératoire**

- On prépare une série de solution de colorant à concentration de 50, 100, 150, 200 et 250 ppm.
- On y ajoute la même quantité de mâchefer brute de 0.01 g.
- On varie la température des échantillons à 25, 35 et 45 °C.
- Les paramètres maintenus constants sont :
  - pH = 9 pour DY3 et 5.94 pour RBBR.
  - Volume de solution = 20 ml.
  - Le temps d'agitation 2h.
- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le spectrophotomètre.

Les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de la relation de Vant'Hoff [55] :

$$\Delta G = -RT \ln K_d \quad (\text{III.12})$$

L'équation d'Eyring est donnée par [56] :

$$\ln K_d = (\Delta S/R) - (\Delta H/RT) \quad (\text{III.13})$$

$K_d$ : constante de distribution de sorption ; R : constante des gaz parfaits ; T: température (K) ;  $\Delta S^\circ$  : entropie (J/mol.K) ;  $\Delta H^\circ$  : enthalpie (kJ/mol).

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie  $\Delta H$  (pente de la droite) et de l'entropie  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). Les résultats expérimentaux, obtenus à partir de l'équation (III.13), pour l'adsorption des colorants DY3 et RBBR par le mâchefer purifié, sont représentés ci-dessous.

Le coefficient de distribution de sorption  $K_d$  est défini comme étant le rapport de la quantité du colorant fixée  $Q_e$  (mg g<sup>-1</sup>) sur la concentration du colorant restante en solution (mg cm<sup>-3</sup>), il est calculé par l'équation suivante :

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.14})$$

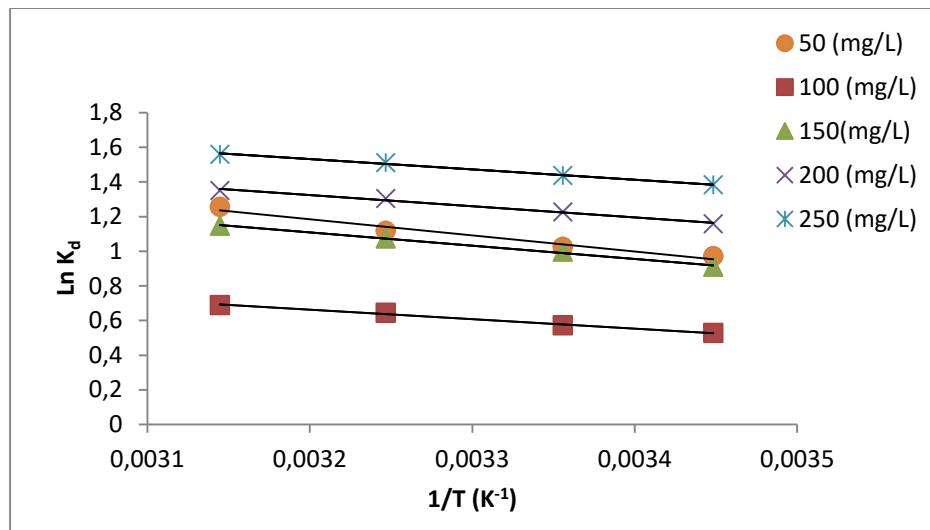
Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet d'obtenir les valeurs de l'enthalpie  $\Delta H$  (pente de la droite) et de l'entropie  $\Delta S$  (ordonnée à l'origine). Les valeurs des paramètres de linéarisation de l'équation (III.15) sont représentées dans le tableau (III.9).

**Tableau III.9.** Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer purifié.

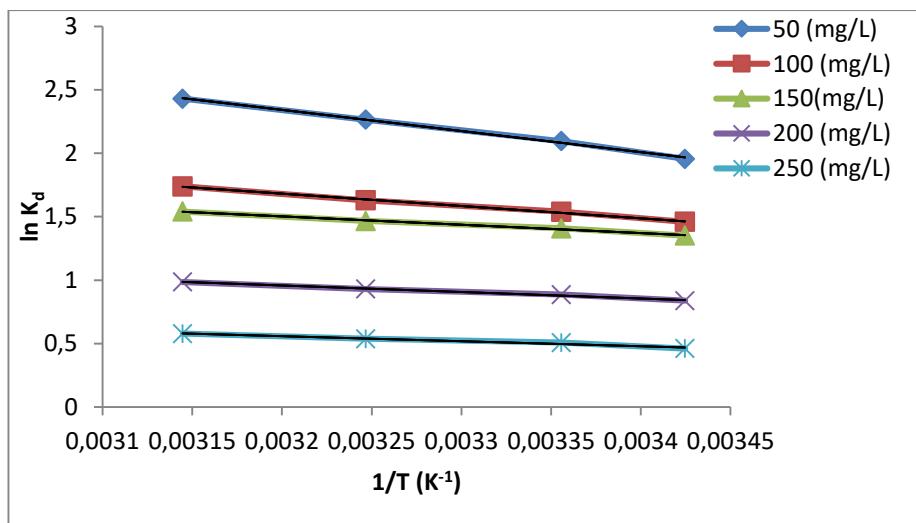
Adsorbant	C <sub>0</sub> ppm	Equation	Coefficient de corrélation R <sup>2</sup>
DY3	50	Y = -928,8x + 4,157	0,997
	100	Y = -545,9x + 2,41	0,984
	150	Y = -769,2x + 3,570	0,973
	200	Y = -641,2x + 3,375	0,985
	250	Y = -591,7x + 3,425	0,988
RBBR	50	Y = -1670x + 7,687	0,997
	100	Y = -973,4x + 4,797	0,996
	150	Y = -2083x + 7,513	0,994
	200	Y = -511,0x + 2,592	0,992
	250	Y = -398,8x + 1,834	0,914

Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont élevés et s'approchent de l'unité. Cependant, l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer purifié, obéit à la loi de la constante de distribution.

Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption respectivement du DY3 et RBBR par le mâchefer purifié est représenté sur les figures (III.13) et (III.14),



**Figure III.13.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3.



**Figure III.14.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR.

On constate que l'allure des courbes est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales des deux colorants. Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ( $\ln K_d$ ) en fonction de  $1/T$ . Les résultats pour les deux colorants sont regroupés dans les tableaux (III.10) et (III.11).

**Tableau III.10.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de **DY3** par le mâchefer purifié à différentes concentrations initiale.

$C_0$ (ppm)	$\Delta H^\circ$ (kJ /mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			290 K	298 K	308 K	318 K
50	7,722	0,034	-2,301	-2,577	-2,923	-3,269
100	4,539	0,020	-1,272	-1,432	-1,633	-1,833
150	6,395	0,029	-2,212	-2,450	-2,747	-3,043
200	5,331	0,028	-2,806	-3,031	-3,311	-3,592
250	4,919	0,028	-3,339	-3,566	-3,851	-4,136

On remarque, d'après ce tableau, que les paramètres  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont positives dont les valeurs maximales sont enregistrées dans la solution de concentration initiale 50 ppm. Elles sont respectivement, de l'ordre de 7,722 kJ /mol et 0,034 kJ/mol.K pour l'enthalpie et l'entropie. Les valeurs de  $\Delta G$  sont négatives pour l'adsorption du DY3 par le mâchefer purifié, elles augmentent proportionnellement avec la température et la concentration initiale.

**Tableau III.11.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de **RBBR** par le mâchefer purifié à différentes concentrations initiale.

$C_0$ (ppm)	$\Delta H^\circ$ (KJ /mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			290 K	298 K	308 K	318 K
50	13,885	0,064	-4,777	-5,161	-5,800	-6,440
100	8,093	0,040	-3,553	-3,792	-4,191	-4,590
150	5,467	0,030	-3,287	-3,467	-3,767	-4,067
200	4,2487	0,021	-2,044	-2,173	-2,389	-2,604
250	3,316	0,015	-1,137	-1,228	-1,381	-1,533

On note, d'après ce tableau, que les paramètres  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont positives dont les valeurs maximales enregistrées, sont celles de la solution à la concentration initiale 50 ppm. Elles sont de l'ordre de 13,885 kJ /mol et 0,064 kJ/mol.K pour l'enthalpie et l'entropie, respectivement. On constate également que les valeurs de l'enthalpie et l'entropie diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution. Les valeurs de  $\Delta G$  sont négatives pour l'adsorption du RBBR sur le mâchefer, elles diminuent avec le décroissement de la concentration initiale à une température donnée. On remarque aussi que l'enthalpie libre  $\Delta G$  augmente lorsque la température s'accroît, ceci indique que le processus est favorisé et spontané par l'effet de la température.

### ❖ Discussion

- ✚ L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption des deux colorants par le mâchefer purifié, est spontané et favorable ( $\Delta G < 0$ ). Les valeurs positives de  $\Delta H$ , montrent que les réactions sont endothermiques.
- ✚ Le signe positif de l'entropie montre que le désordre augmente à l'interface solide-solution pendant l'adsorption des colorants. Les faibles valeurs de l'entropie du système adsorbant-adsorbat, montrent que les réactions sont réversibles. Les valeurs proches du zéro du système entraînant une mobilité accrue des espèces adsorbées au voisinage des surfaces de l'adsorbant
- ✚ Nous avons trouvé que les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont positives alors que les valeurs de  $\Delta G$  sont négatives pour l'adsorption du DY3 et RBBR par notre adsorbant. Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption du DO25 par biomasse [36], DY211 sur charbon actif (sépiume) [47], DY42 sur bentonite [9] et RBBR sur les cendres [40] et zéolithe [57], indiquant que l'adsorption se fait par un processus endothermique et avec une réaction spontanée et favorable.
- ✚ En se référant à la grandeur de la valeur d'enthalpie, on peut conclure que l'adsorption des colorants par le mâchefer purifié est une adsorption physique car les valeurs de  $\Delta H$  dans ces deux cas n'atteignent pas les 40 kJ /mol.
- ✚ La quantité plus élevée de colorants adsorbés à des températures plus élevées peut être attribuée à la plus grande pénétration des colorants dans les méso-pores provoqués par un changement dans la structure interne du mâchefer qui augmente avec l'augmentation de la température [58].

## RÉFÉRENCES

- [1] A. Singh, D.Pal, A. Mohammad, A. Alhazmi, S. Haque, T.Yoon, N. Srivastava, V. K. Gupta, Bioresource Technology, 343 (2022),126-154.
- [2] A.E. Abdelhamid, A.E. Elsayed, M.Naguib, E.A. Ali, Fibers Polym 24 (2023), 2391–2399.
- [3] P.S. Chauhan, K. Singh, A. Choudhary, U. Brighu, S. K. Singh, S.Bhattacharya, Clean Water 7:15 (2024),1-17.
- [4] A.F.M. Streit, H.A. Pereira, J.M. Pérez and al., Journal of Environmental Chemical Engineering, 12 (2024), 113745
- [5] T. R. Das, S. Patra, R. Madhuri, P. K. Sharma, J. Colloid Interface Sci. 509 (2018),82-93.
- [6] A. Khan; P. Ju, Z. Han; C. Ni, Water Infrastructure, Ecosystems and Society, 73 (2024) 266–285.
- [7] N. Mittal, M. Kaur, V. Singh, Materials todays: proceedings, 62 (2022), 7595-7599.
- [8] N.K. Soliman, A.F. Moustafa, H.R.A. El-Mageed, et al., Science Reports, 11 (2021), 10000.
- [9] S. Hashemian, B. Sadeghi, F. Mozafari, H. Salehifar, K. Salar, , Pol. J. Environ. Stud. 22 (2013), 1363-1370.
- [10] F.Z. Meziani, M. Boumediene, M.E. Dris, Biomass Conversion and Biorefinery, (2024).
- [11] T. Markandeya, S.P. Shukla, D. Mohan, D. S. Bhargava, G. C. Kisku, Adv. Environ. Chem. (2015),1-8.
- [12] R. Alrozi, N. A. Zamanhuri, M. S. Osman, 2012 IEEE Symposium on Humanities, Science and Engineering Research, 2012 IEEE.
- [13] D. Sun, Z. Zhang, M. Wang, Y. Wu, American Journal of Analytical Chemistry, 4 (2013).
- [14] J. Abdoul, M. Yi, M. Prieto, H. Yue, and al., Enviro. Research, 221 (2023), 115254.
- [15] J.E. Aguiar, J.A. Cecilia, P.A.S. Tavares, D.C.S. Azevedo, et al., Applied Clay Science, 135 (2017), 35-44.
- [16] A. Banaei, S.Ebrahimi, H. Vojoudi, S. Karimi, A. Badiei, E. Pourbasheer, Chem. Eng. Res. Design, 123 (2017), 50-62.
- [17] Directives sur les rejets du Disperse Yellow 3 et de 25 autres colorants azoïques dispersés dans le secteur des textiles, Environnement et Changement climatique Canada Septembre (2020).
- [18] J. Dayan, H. Trebits, ETAD, Ecological and Toxicological Association of Dyes and

Organic Pigments Manufacturers; Health and environmental information on dyes used in Canada; An overview to assist in the implementation of the New Substances Notification Regulation under the Canadian Environmental Protection, Rapport 21 Juillet 1995.

- [19] L. Bardi, M. Marzona; Biodegradation of azo dyes, (2010), 195–210.
- [20] Loi canadienne sur la protection de l'environnement (1999). S.C., 1999, ch. 33 ; Gazette du Canada, Partie III, vol. 22, no 3 ; Ottawa.
- [21] International Agency of Research on Cancer-IARC. Some aromatic amines, organic dyes, and related exposures; IARC Monogr. Eval. Carcinog. Risks Hum, (2010), 99 : 1–658.
- [22] M.C. Arya, P.S. Bafila, D. Mishra, K. Negi, R. Kumar, A. Bughani, SN Appl. Sci. 2 (2020) 265–274.
- [23] E. J. Fontenot, M. I. Beydilli, Y. H. Lee, S. G. Pavlostathis, Water Sci. Technol. 45 (2002) 105–111.
- [24] J. F. Osma, J. L. Toca-Herrera, S. Rodríguez-Couto, Bioresour. Technol. 101 (2010) 8509– 8514.
- [25] V. Parimelazhagan, P. Yashwath, D. A. Pushparajan, J. Carpenter, Int. J. Mol. Sci. (2022), 23(20), 12484.
- [26] T. Hadibarata, A. R. M. Yusoff, R. A. Kristanti,, Water Air Soil Pollution 223 (2012), 933–941
- [27] A. Raj, A. Yadav, A.P. Rawat, A.K. Singh, Kumar, et al., Environ. Technol. Innov. 23 (2021) 101556.
- [28] C. H. Giles, T. H. MacEwan, Nakhwa, D. Smith, J. Chem Soc. (1960)
- [29] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [30] J. Crank, The mathematics of diffusion. 2nd edition Oxford University Press, 1975.
- [31] C.R. Clarkson, R.M. Bustin, Fuel 78 (1999b) 1345.
- [32] L.M, Sun., F, Meunier. Adsorption : Aspects théoriques, Les techniques de l'ingénieur, J2730 (2003).
- [33] S. A. R. Muhammad, C. Li-Hua, Z. Lin, Renew. Sust. Energ. Rev. 15 (2011) 4002.
- [34] A. Sayari, Y. Belmabkhout, R. Serna-Guerrero, Chem. Eng. J. 171 (2011) 760.
- [35] J. I. Di Cosimo, V. K. Diez, M. Xu, E. Iglesia, J. Catal. 178 (1998) 499.
- [36] O. Gercel, H.F. Gercel, A.S. Koparal, U.B. Ogunveren, J. Hazard. Mater. 160 (2008), 668-674.

- [37] T. Markandeya, S. P. Shukla, D. Mohan, et al., *J. Hazard. Toxic, Radioactive Waste*, 21 (2017) 04017017.
- [38] V. Parimelazhagan, P. Yashwath, D. A. Pushparajan and J. Carpenter, *Int. J. Mol. Sci.* 23 (2022) 12484.
- [39] N. Dizge, C. Aydiner, E. Demirbas, M. Kobya, S. Kara, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 737–746
- [40] C. Jarusiripot, *Procedia Chemistry* 9 (2014) 121 – 130.
- [41] S. Lagergren, B.K. Svenska, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898), 1-39.
- [42] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [43] F. Melara, T. S. Machado, I. Alessandretti, C. Manera, et al., *Environ. Sci. Poll. Res.* 28 (2021) 48666–48680.
- [44] E. Errias, *Réactivité de surface d'argiles naturelle. Etude de l'adsorption de colorants anioniques*, Thèse Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [45] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, *Pergamon Press*, New York (1962) 231.
- [46] A. Khaled, A.E. Nemr, A. El-Sikaily, O. Abdelwahab, *Desalination* 238 (2009), 210-232.
- [47] A.T. Oluwasola, L. Labunmi, B.J. Owolabi, A.O. Adebayo, O. Ayodele, *Am. J. Chem. Appl.* 5(2018) 40-52
- [48] R. Ghibate, O. Senhaji, R. Taouil, *Case Stud. Chem. Environ. Eng.* 3 (2021), 100078.
- [49] M. Rachakornkij, S. Ruangchuaya, S. Teachakulwiroj, *J. Sci. Technol.*, 26 (2004) 13-24.
- [50] A. Gaščić: *Tekstil* 70 (2021) 70-74.
- [51] B. T. Pelosi, L. K. S. Lima and M. G. A. Vieira, *Braz. J. Chem. Eng.*, 3(2014) 1035 – 1045.
- [52] D. Sun, Z. Zhang, M. Wang, Y. Wu, *Am. J. Anal. Chem.*, 4 (2013) 17-26
- [53] M.J. Charrier, E. Guibal, B. Delanghe, P.L. Cloirec, *Water Res.* 30 (1996) 465-475.
- [54] M. Doğan, Y. Özdemir, M. Alkan, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 701-713.
- [55] S.A. Khan, R. Rehman, M.A. Khan, *Waste Manage.* 15 (1995) 271-282.
- [56] K.J. Laidler, J.M. Meiser, *Physical Chemistry*, Houghton Mifflin, New York, (1999) 852.
- [57] A. Kuleyin and F. Aydin, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 30 (2011) 141–151.
- [58] E. Eren, *Journal of Hazardous Materials Part B*, 162 (2009), 1355–1363.

## **CHAPITRE IV**

### **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LE MACHEFER TRAITE BASIQUEMENT**

<b>IV.1. Introduction</b>	<b>123</b>
<b>IV.2. Etude de l'adsorption des colorants</b>	<b>124</b>
IV.2.1 Établissement de la courbe d'étalonnage	124
IV.2.2 Effet du pH	125
IV.2.3. Effet du temps de contact	126
IV.2.4. Isothermes d'adsorption à la température ambiante	127
IV.2.5 Isothermes d'adsorption à différentes températures	128
IV.2.6. Modélisation des isothermes	130
<b>IV.3. Etude Cinétique</b>	<b>132</b>
a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	132
b. Modèle du pseudo second ordre	133
c. Modèle de la diffusion intra-particulaire	134
<b>IV.4. Etude thermodynamique</b>	<b>136</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>140</b>

## **CHAPITRE IV**

### **ADSORPTION DES COLORANTS PAR LE MACHEFER TRAITE BASIQUEMENT**

#### **IV.1. Introduction**

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 qui est 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 : résistance à l'abrasion, stabilité photo lytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment aux détergents). Les caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [1].

Plusieurs travaux ont été focalisés sur la récupération des colorants par plusieurs méthodes tels que les procédés biologiques [2] séparation par membrane [3] et les procédés d'oxydation avancée [4]. L'adsorption demeure toutefois l'une des techniques les plus utilisées pour éliminer ces polluants, pour la simple raison qu'elle est facile à mettre en œuvre et moins couteuse.

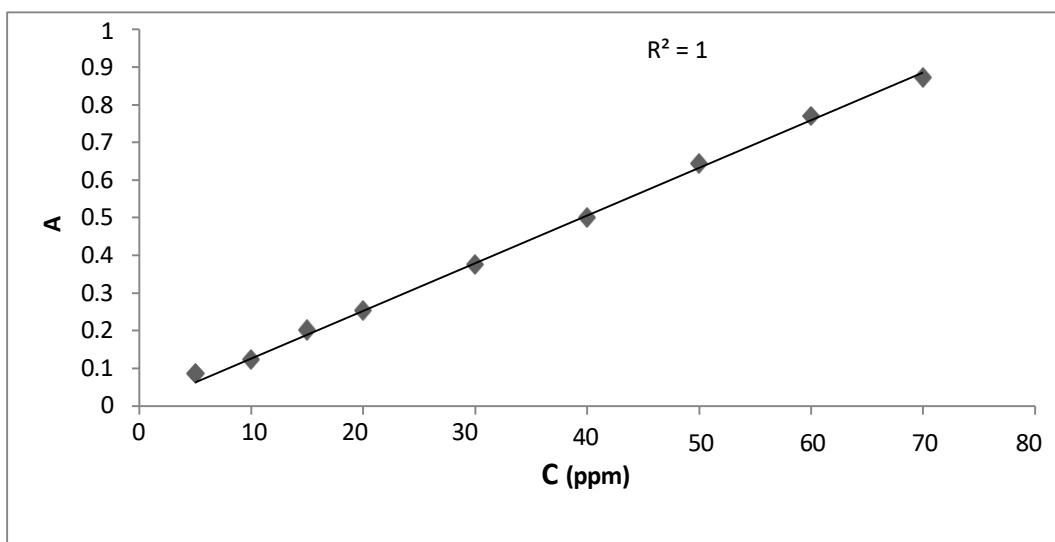
Dans ce chapitre, nous abordons l'étude de l'efficacité des mâchefers traités chimiquement synthétisés à base des résidus hospitaliers pour épurer des solutions aqueuses contenant des colorants (DY3 et RBBR). Dans un premier temps, nous étudions l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale et la température. Après, nous tentons de présenter les différentes isothermes d'adsorption, lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, de pseudo second-ordre et la diffusion intra-particulaire pour simuler les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des colorants suivi d'une étude thermodynamique.

## IV.2. Etude de L'adsorption des Colorants

### IV.2.1. Établissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons utilisé la méthode classique ; la solution mère du DY3 et RBBR a été préparée par dissolution dans l'éthanol et sous agitation. Les solutions filles étalons considérées sont : 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 et 80 ppm devant servir à l'analyse, ont été obtenues par dilution jusqu'aux concentrations désirées. Les lectures de la densité optique de ces solutions sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-VIS. La longueur d'onde maximale est de 350 nm pour DY3 et 590 nm pour RBBR, respectivement. Nous établissons ainsi la courbe d'étalonnage, l'absorbance en fonction de la concentration du colorant ( $A = f(C)$ ).

Les courbes d'étalonnages sont représentées graphiquement dans les figures IV.1 et IV.2.



**Figure IV.1.** Courbe d'étalonnage de DY3.

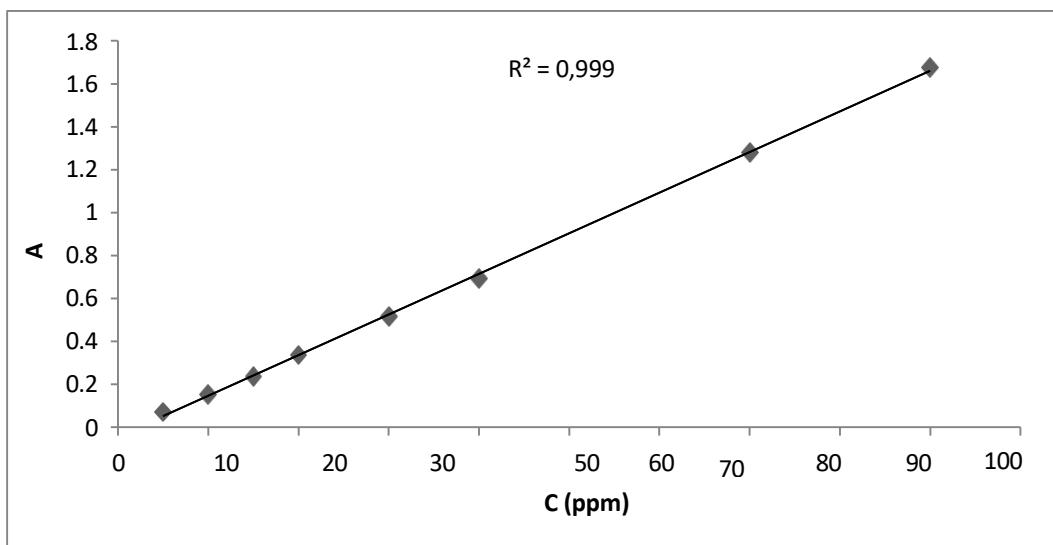


Figure IV.2. Courbe d'étalonnage de RBBR.

#### IV.2.2. Effet du pH

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption, nous avons mené une série d'expérience à différents pH compris entre 3 et 12, par l'ajout de HCl (1N) ou NaOH (1N) pour ajuster la valeur désirée. La prise d'une masse de 0.05 g du MTB a été mise en contact avec 20 ml de solution du DY3 et RBBR de concentration de 100 ppm pendant 2h sous agitation. La variation de la quantité adsorbée en fonction de pH est montrée dans la Figure IV.3.

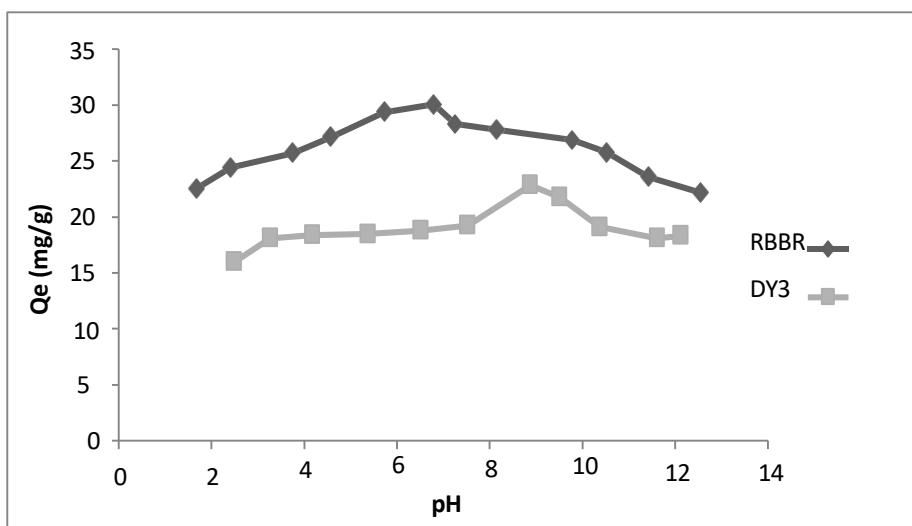


Figure IV.3. Influence du pH sur la fixation de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité par une base.

( $C_0=100 \text{ mg l}^{-1}$ ,  $m=0,05\text{g}$ ,  $V=20 \text{ ml}$ )

Nous constatons d'après la figure que la quantité du DY3 et RBBR absorbée sur le mâchefer traité chimiquement augmente avec l'augmentation du pH jusqu'à une valeur maximale dans le domaine de pH compris entre 2 et 7 pour RBBR et entre 2 et 9 pour DY3. Au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption diminue.

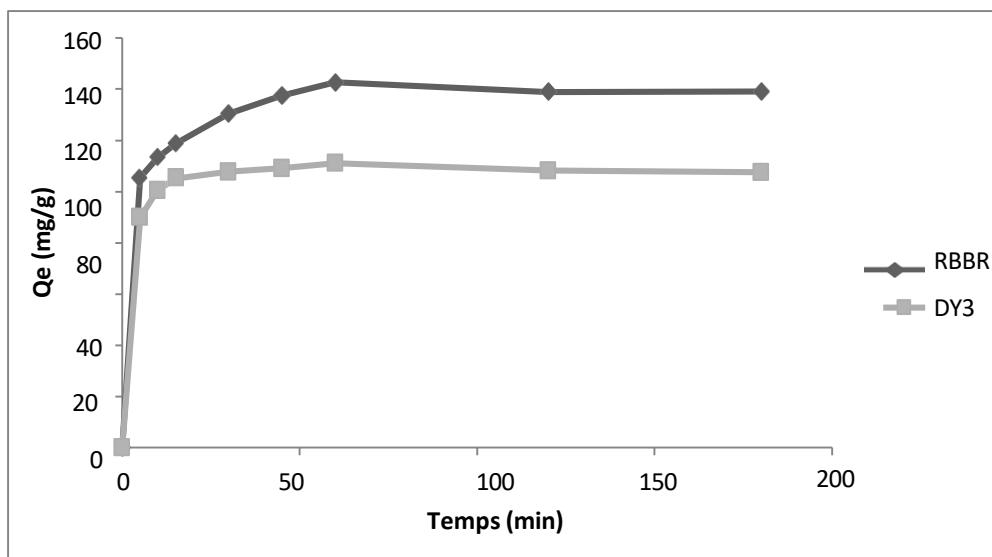
D'après l'étude de point zéro charge de notre adsorbant, la charge de surface est positive dans l'intervalle de pH supérieure à 6.5 et vue que le DY3 et RBBR est anionique donc il y a une attraction entre l'adsorbant et l'adsorbant dans le milieu acide. Par conséquence, nous pouvant dire qu'à pH inférieure au point charge zéro il y a une bonne adsorption des colorants anionique. Ceci peut être expliqué par l'association des anions de colorant avec la surface chargée positivement.



Lorsque le pH est supérieur à 9, le nombre de sites positivement chargé sur MTB a diminué et le nombre de sites chargés négativement a augmenté, ce qui est traduit par le PZC. Le même constat a été observé dans le cas d'adsorption de DY3 et RBBR par le mâchefer brut et dans le cas d'adsorption de noir soudan I, II, III et IV par le charbon actif [5].

#### **IV.2.3. Effet du temps de contact**

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi MTB depuis sa mise en contact jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Nous avons fixé la concentration initiale de la solution à 100 mg/L et le volume 20 ml. Sous une température 20 °C. L'effet du temps de contact sur l'adsorption du MTB par DY3 et RBBR est présenté par figure IV.4.

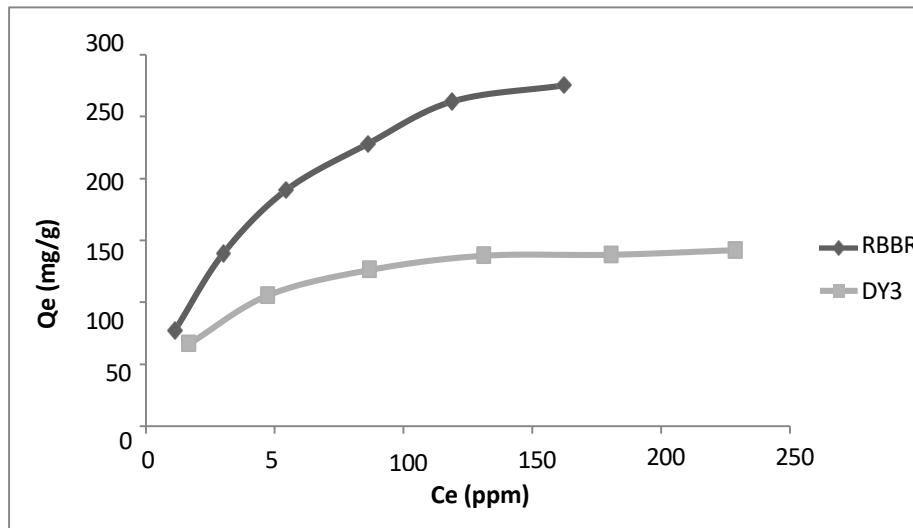


**Figure IV.4.** Effet du temps sur l'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité chimiquement ( $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ )

On remarque que la quantité adsorbée MTB augmente avec le temps de contact jusqu'à 60 minutes. Le maximum d'adsorption est atteint au bout une heure, Dans ce cas, l'équilibre d'adsorption a été établi rapidement indiquant que l'adsorption initiale était rapide, l'augmentation rapide indique qu'il y a beaucoup de sites facilement accessibles [6]. Ensuite, la quantité adsorbée est demeurée presque constante pour les deux colorants. Le même résultat a été obtenu pour l'adsorption de mâchefer brute par les deux colorants.

#### IV.2.4. Isothermes d'adsorption

Nous avons établi l'isotherme d'adsorption de DY3 et RBBR à la température ambiante par le mâchefer traité MTB. La concentration initiale a été variée : 50 ; 100 ; 150 ; 200 ; 250 et 300 ppm. Les suspensions sont agitées durant 120 minutes à  $\text{pH} = 9$  pour DY3 et  $\text{pH} = 5,94$  pour RBBR. Le graphe est représenté sur la figure (IV.5.), en coordonnées quantité par gramme d'adsorbant (mg/g) en fonction de la concentration de MTB à l'équilibre (mg/g).



**Figure IV.5:** Isotherme d'élimination de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité ( $C_0=50-300$  mg l<sup>-1</sup>,  $m = 0,01$ g,  $V = 20$  mL, T ambiante)

D'après les deux graphes montrés ci-dessus, que la quantité adsorbée du DY3 et RBBR par le mâchefer traité augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. On constate également que l'allure des courbes est de type L selon la classification de Giles et al [7]. La quantité maximale adsorbée est très importante. En comparant les deux isothermes, l'absorption du RBBR (275,39 mg/g) est bien supérieure à celle de DY3 (142,25 mg/g).

On remarque que l'affinité de MTB et les deux colorants est très grande dès les premières concentrations, par contre elle est moins pour le matériau brut. Il est clair que MTB préparés à partir des résidus de l'hôpital par l'activation basique sont plus performants que les MP, alors on peut dire que l'activation à un grand effet sur la capacité d'adsorption, aussi sur la surface spécifique de l'adsorbant. On peut dire que le MTB préparés au laboratoire est des meilleurs adsorbants.

#### IV.2.5. Isothermes d'adsorption à différentes températures

Cette étude va nous servir à voir l'influence de la température sur la quantité adsorbée dans le but de calculer les chaleurs d'adsorption.

- **Mode opératoire**

L'influence de la température a été étudiée avec des solutions de colorant (20 ml), de différentes concentrations. Les solutions sont immergées dans un bain marie pour garder la température constante, où nous ajoutons une masse de solide 0,01 g avec une agitation permanente. Les températures étudiées sont les suivantes : 25, 35, et 45 °C.

Les isothermes d'adsorption des colorants par le mâchefer traité sont représentés sur les figures (IV.6 et IV.7).

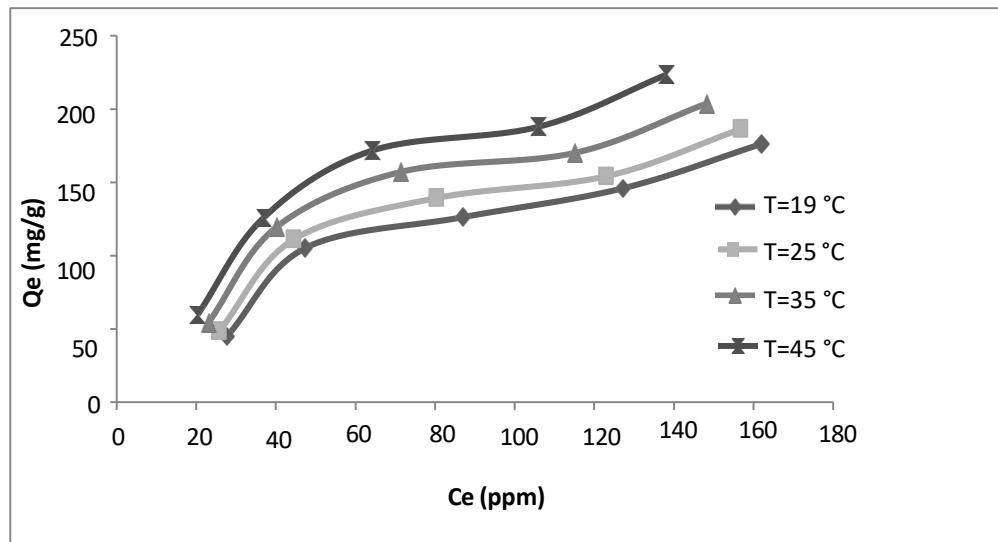


Figure IV.6. Isothermes d'adsorption du DY3 par le mâchefer traité basiquement.

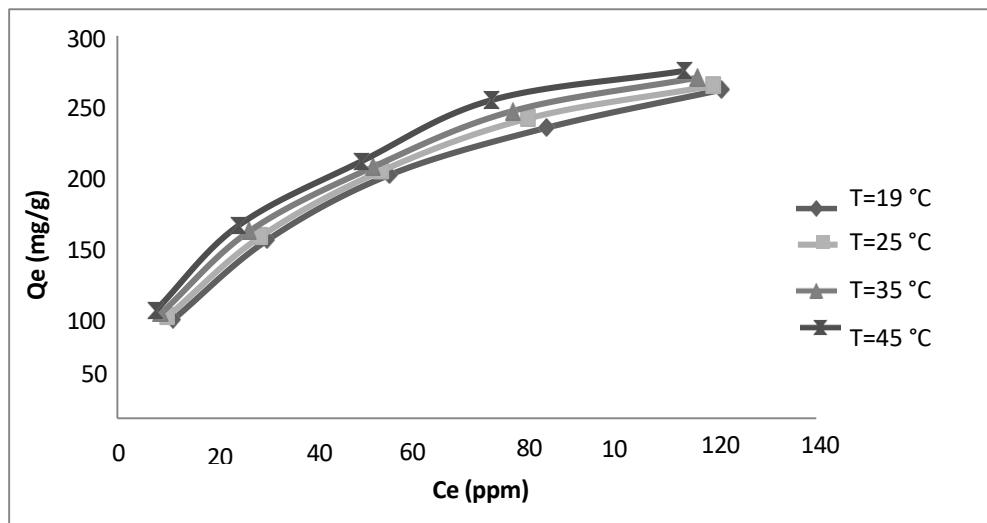


Figure IV.7. Isothermes d'adsorption du RBBR par le mâchefer traité.

On constate, d'après les figures exposées auparavant, que l'allure des isothermes diffère d'un colorant à l'autre. En général, elle est de type S pour le DY3 et de type L pour le RBBR.

On remarque que la variation de la température n'influe pas vraiment sur la quantité adsorbée. Lorsque la température augmente la quantité adsorbée du colorant augmente légèrement, pour mâchefer traité. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la température favorisera la mobilité des ions de colorants. Elle permettra aussi aux molécules du colorant de

pénétrer plus loin. Par conséquent, la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores va augmenter. La quantité adsorbée par le mâchefer traitée par la base, est supérieure aux mâchefers purifiés avec une valeur maximale de 272,85 mg/g à la T° d'adsorption de 45 °C.

#### **IV.2.6. Modélisation des isothermes**

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. La validité d'un théorique vis-à-vis des résultats expérimentaux est basée principalement sur le coefficient de corrélation  $R^2$ . Les modèles les plus souvent utilisés sont :

##### **a. Modèle de Langmuir**

Le modèle de Langmuir est donné par l'équation (I.3) [8]. Les principaux paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les deux colorants sont regroupés dans le tableau IV.1.

**Tableau IV.1.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Colorant	Equation	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/mg)	$R_L$	$R^2$
DY3	$Y = 0,006x + 0,137$	166.67	0.0437	0.695	0.999
RBBR	$Y = 0,003x + 0,118$	344.82	0.0245	0.803	0,998

A partir des résultats de modélisation des isothermes donnés dans le Tableau IV.1, on observe que les modèles linéaires représentent bien les isothermes d'adsorption du DY3 et RBBR sur MTB avec un coefficient de corrélation 0,998 pour RBBR et 0,999 pour DY3. Dans l'ensemble nous constatons que le modèle linéaire de Langmuir est le modèle le plus adéquat qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des  $q_{max} = 166,67$  mg/g (DY3) et 344,82 mg/g (RBBR), très satisfaisantes. Le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et une adsorption mono-moléculaire du DY3 et de RBBR sur le MTB.

##### **b-Modèle de Freundlich**

Le modèle empirique de Freundlich est donné par l'équation (I.6) [9]. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (IV.2).

**Tableau.IV.2.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Freundlich			
Colorant	K <sub>f</sub>	n	R <sup>2</sup>
DY3	21,585	2,849	0,924
RBBR	16,216	1,57	0,976

L'équation de Freundlich permet d'avoir une représentation satisfaisante de notre isotherme d'adsorption de DY3 et RBBR par le mâchefer traité, car le coefficient de corrélation est égal à 0.976 pour RBBR et 0.924 pour DY3. Dans l'ensemble ces deux valeurs restent inférieures à celles trouvées par le modèle de Langmuir. L'indice d'intensité d'adsorption 1/n est inférieure à 1, ce qui montre que l'adsorption des deux colorant par nos matériaux est favorable.

#### c- Modèle Dubinin-Radushkevich

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est donnée par l'équation (I.7) [10], les paramètres de linéarisation de l'équation de D-R sont représentés dans le tableau (IV.3).

**Tableau IV.3.** Paramètres de linéarisation du modèle de D-R.

Colorant	Q <sub>max</sub> (mg/g)	β (mol <sup>2</sup> /kj <sup>2</sup> )	E (kj/mol)	R <sup>2</sup>
<b>DY3</b>	112,505	610 <sup>-5</sup>	0,0912	0,931
<b>RBBR</b>	219,20	310 <sup>-5</sup>	0,129	0,857

La valeur d'énergie d'adsorption calculée par le modèle de D-R est égale à 0,0192 et 0,129kj/mol pour DY3 et RBBR, respectivement. Ces valeurs sont inférieures à 8 kJ/mol, donc on peut déduire que l'adsorption de DY3 et RBBR est de type physique.

D'après les résultats de modélisation, le modèle de Langmuir suppose une surface homogène par rapport à l'énergie d'adsorption, aucune interaction entre les espèces adsorbées. Par conséquent, les isothermes expérimentales se sont avérées cohérentes avec le modèle de Langmuir. Par rapport aux autres adsorbants décrits dans la littérature, les cendres résiduelles originales des déchets hospitaliers incinérés et traité par la base, présentent des capacités d'adsorption de colorants dispersés et réactifs très élevées.

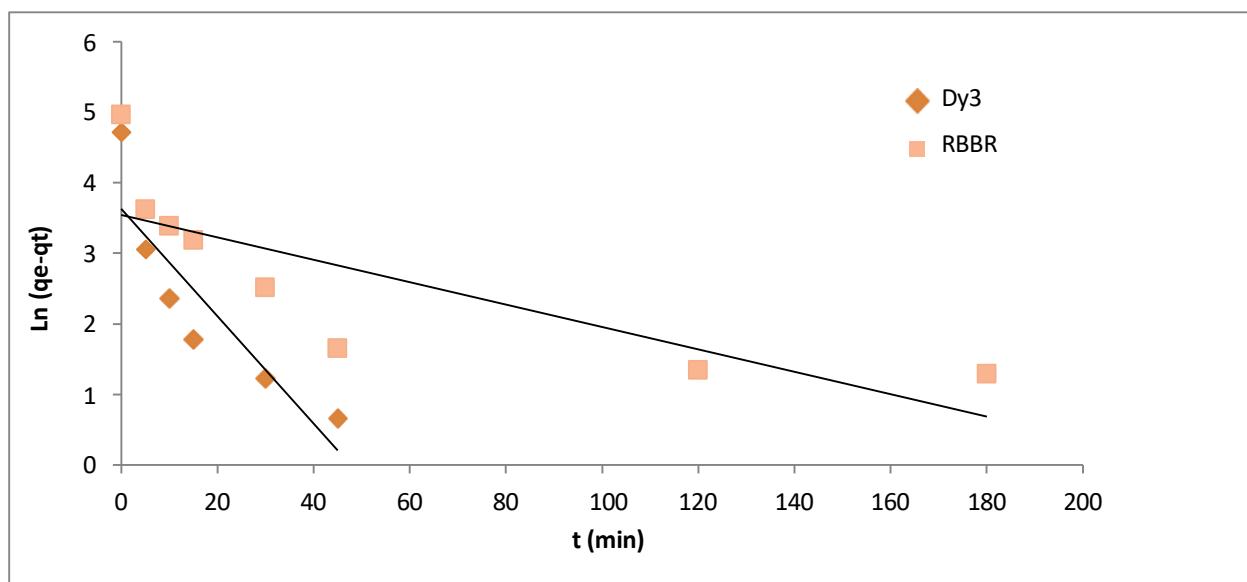
### IV.3. Étude cinétique

Les données cinétiques expérimentales concernant la quantité adsorbée de polluant (adsorbat) en fonction de la variation du temps de contact sont intéressantes car elles permettent d'obtenir des renseignements sur les étapes d'adsorption [11].

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avons utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du second ordre ainsi que le modèle de la diffusion intra-particulaire.

#### a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)

Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption. L'expression est donnée par Lagergren (I. 13) [12]. Le tracé de la droite  $\ln (q_e - q_t) = f (t)$ , nous permet de calculer la constante de vitesse, qui est tout simplement la pente de la droite. Ce tracé est présenté par la figure (IV.8).



**Figure IV.8.** Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer traité.

On remarque d'après cette figure que le coefficient régression est très faible pour les deux colorants ce qui veut dire la réaction de DY3 et RBBR ne suit pas le modèle de pseudo premier ordre.

Les paramètres de linéarisation du ce modèle sont regroupés dans le tableau (IV.4) suivant :

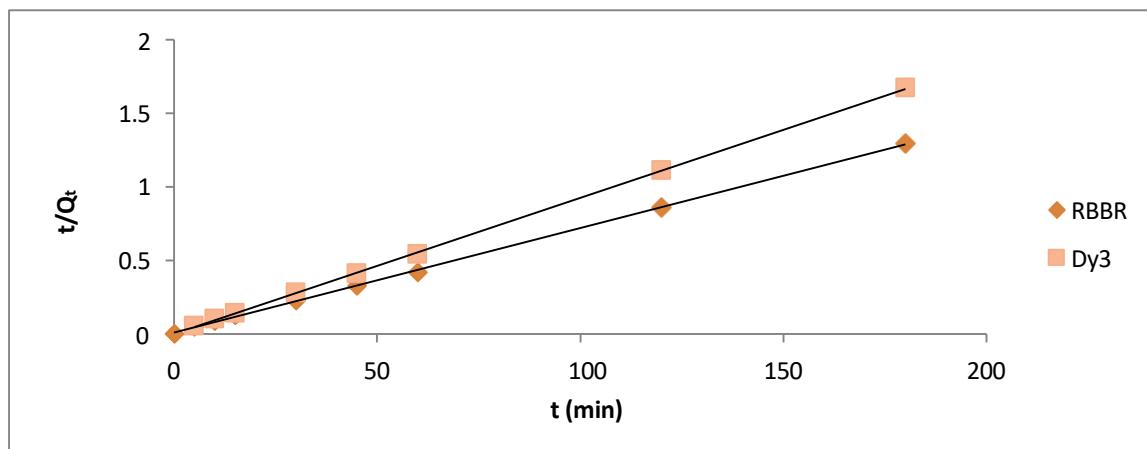
**Tableau IV.4.** Constantes de modèle cinétique 1er ordre d'adsorption du DY3 et RBBR.

Constantes	DY3	RBBR
$K_1(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	0,076	0,015
$Q_e(\text{mg/g})$	109,193	139,206
$R^2$	0,792	0,639
$Q_{\text{exp}}(\text{mg/g})$	111,129	142,804

Les résultats présentés dans le tableau (IV.4) nous permettent de dire que les coefficients de corrélation de la cinétique du 1<sup>er</sup> ordre sont faibles pour les deux colorants DY3 et RBBR.

### b. Modèle du pseudo second ordre

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'équation (I.15) [13]. Le tracé de la droite  $t/Q_t = f(t)$  nous permet de calculer la constante de vitesse  $K_2$ . Les courbes sont représentées dans la figure IV.9.



**Figure IV.9.** Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le MTB.

On remarque d'après cette figure, que l'allure est sous forme d'une droite pour DY3 et RBBR. Il s'avère que le modèle cinétique du premier ordre est le plus fiable. Donc, on peut déduire que la cinétique d'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer traité suit la cinétique du deuxième ordre.

Les résultats de calcul des constantes cinétiques pour les deux adsorbants sont rassemblés dans le tableau IV.5.

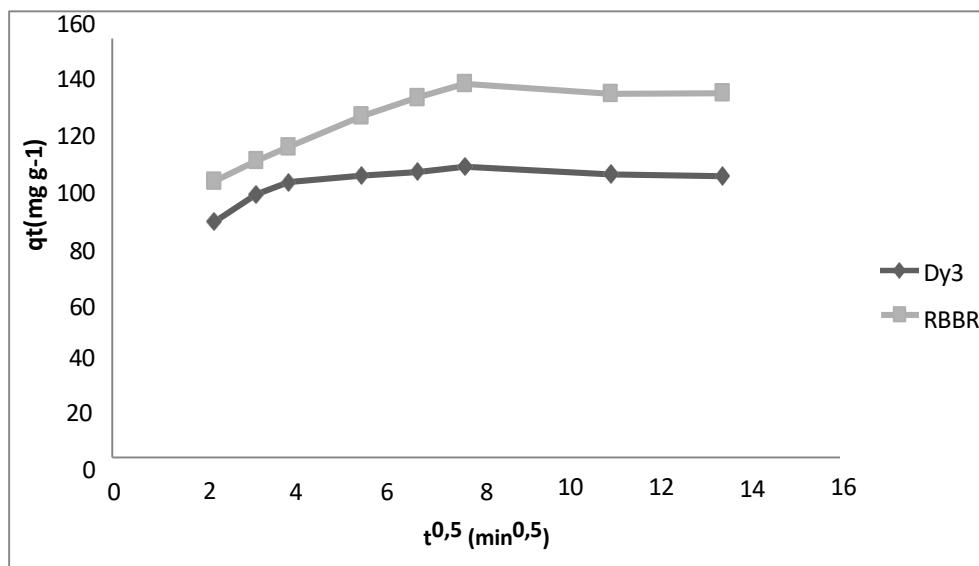
**Tableau IV.5.** Constantes de modèles cinétique 2<sup>ème</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR

Constantes	DY3	RBBR
$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,009	0,007
Q <sub>e</sub> (mg/g)	111,129	142,804
$R^2$	0,999	0,999
Q <sub>exp</sub> (mg/g)	111,111	142,857

Les résultats présentés dans le tableau IV.5, nous permettent de dire que les coefficients de corrélation de la cinétique du 2<sup>ème</sup> ordre sont presque égales à l'unité. La quantité adsorbée des colorants par MTB calculée par le modèle cinétique s'approche de la valeur trouvée expérimentalement. Cependant, la cinétique d'adsorption du RBBR et DY3 sur le MTB obéit à la loi de vitesse de réaction du deuxième ordre. Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption de noir soudan B par le mâchefer.

### c. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Ce modèle a été appliqué dans cette étude afin de déterminer si la diffusion d'intra-particulaire est l'étape limitante. L'expression du modèle est donnée par l'équation (I.17) [14,15]. Le tracé de Q<sub>t</sub> en fonction de t<sup>1/2</sup> est donné par la figure (IV.10).



**Figure IV.10.** Modèle cinétique de la diffusion intra-particulaire de DY3 et RBBR par mâchefer traité chimiquement.

Cette figure montre la variation de la quantité de DY3 et RBBR adsorbée en fonction de racine carrée de temps. On constate que les deux tracés sont multilinéaires et il y avait trois parties différentes pour le DY3, indiquant l'existence de trois étapes d'adsorption différentes. La partie initiale est attribuée à la diffusion dans le film liquide à la surface externe du solide, la deuxième représente la diffusion intra-particulaire et l'étape finale indique l'adsorption c'est-à-dire la fixation de soluté dans les sites actifs du grain d'adsorbant. Les valeurs des constantes  $k_{int}$  et C ont été obtenus à partir de la deuxième partie linéaire. Le plateau qui suit la première partie est l'équilibre d'adsorption final. En cette partie, la diffusion intra-particulaire commence à se ralentir en raison de la diminution de la concentration en colorant dans la solution.

Concernant le colorant RBBR, on remarque qu'il y a deux étapes différentes. La première partie étape représente la diffusion des molécules dans le solide. Généralement, c'est l'étape la plus longue. La deuxième étape représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la réaction. Si la diffusion intra-particulaire était l'étape déterminante dans le processus d'adsorption alors la droite correspondante devrait passer par l'origine. Ce n'est pas ce cas-là que nous observons sur la Figure IV.10, alors on peut dire que la diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme déterminant de l'adsorption du DY3 et du RBBR sur le MTB, elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion.

Les constantes de modèle cinétique intra-particulaire pour le mâchefer traité sont représentées dans le tableau (IV.6).

**Tableau IV.6.** Constantes du modèle cinétique intra-particulaire.

Adsorbant	$k_{int}$ (mg/gmin <sup>1/2</sup> )	C	$D_p$ (cm <sup>2</sup> /s)	$R^2$
<b>DY3</b>	1,504	99,35	$2,8 \cdot 10^{-10}$	0,994
<b>RBBR</b>	6,783	91,74	$3,98 \cdot 10^{-10}$	0,993

Le tableau IV.6 montre que les paramètres de diffusion intra-particule pour le processus d'adsorption. Les valeurs de coefficient de corrélation  $R^2$  pour ce modèle sont proches de l'unité, indiquant que l'adsorption de DY3 et RBBR suit la diffusion d'intra-particulaire. Cette étape de diffusion a été débutée après un temps de contact égal à 15 min pour DY3 et 20 min pour RBBR.

Le coefficient de diffusion  $D_p$  est calculé par la relation (I.18), les valeurs obtenues sont égales à  $2.8 \cdot 10^{-10}$  et  $3.98 \cdot 10^{-10}$  cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> pour le DY3 et RBBR, respectivement. Ces valeurs sont comprises dans l'intervalle  $10^{-10} - 10^{-13}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>, ce qui confirme que le processus est contrôlé par la diffusion de pores comme le MP.

#### **IV.4. L'étude thermodynamique**

Afin de compléter l'étude de l'adsorption de DY3 et RBBR par le mâchefer traité, il est conseillé de réaliser une étude thermodynamique d'adsorption.

##### **IV.4.1. Mode opératoire**

- On prépare une série de solution de polluant à concentration de 50,100, 150, 200, 250, ppm.
- On y ajoute la même quantité de mâchefer traité de 0.01g.
- On fixe la température d'adsorption à 25, 35 et 45 °C et 17 °C pour DY3 ,19°C pour RBBR.
- Les paramètres maintenus constants sont :
  - pH = 9 pour DY3 et 5.94 pour RBBR.
  - Volume de solution =20 ml.

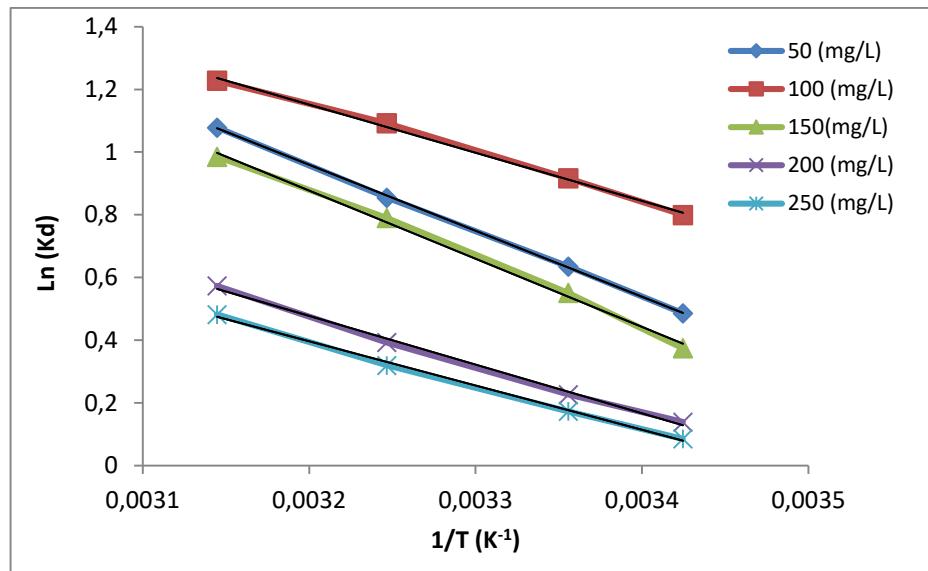
Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le spectrophotomètre. Les valeurs des paramètres de linéarisation sont représentées dans le tableau (IV.7). Les paramètres thermodynamiques sont calculés par l'équation (I.21) [16].

**Tableau IV.7.** Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer traité par la base.

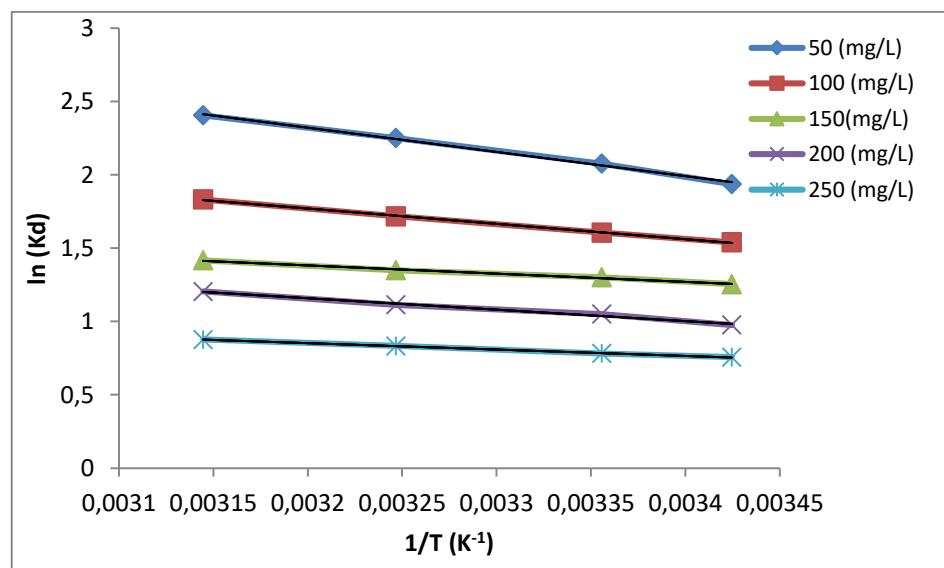
<b>Adsorbant</b>	<b>C<sub>0</sub>ppm</b>	<b>Equation</b>	<b>Coefficient de corrélation R<sup>2</sup></b>
<b>DY3</b>	50	Y = -2104 x +7.691	0,999
	100	Y = -1534 x +6.062	0,997
	150	Y = -2174 x + 7,835	0,996
	200	Y = -1555 x + 5,455	0,996
	250	Y = -1412 x + 4,914	0,997
<b>RBBR</b>	50	Y= -1655 x + 7,618	0,996
	100	Y= -1044 x + 5,111	0,999
	150	Y= -562,9 x + 3,184	0,993
	200	Y= -780,9 x + 3,657	0,988
	250	Y= -433,9 x + 2,241	0,998

Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont élevés et s'approchent de l'unité. Cependant, l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer traité, obéit à la loi de la constante de distribution. Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le MTB est représenté sur les figures

(IV.11) et (IV.12), respectivement.



**Figure IV.11.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3.



**Figure IV.12.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR.

On constate que l'allure des courbes est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales des deux colorants. Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ( $\ln K_d$ ) en fonction de  $1/T$ . Les résultats pour les deux colorants sont regroupés dans les tableaux (IV.8) et (IV.9).

**Tableau IV.8.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de **DY3** par le mâchefer traité à différentes concentrations initiales.

$C_0$ (ppm)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			290 K	298 K	308 K	318 K
50	17,493	0,069	-1,178	-1,562	-2,201	-2,841
100	12,753	0,050	-1,963	-2,265	-2,769	-3,273
150	18,075	0,065	-0,946	-1,337	-1,988	-2,640
200	12,928	0,045	-0,314	-0,586	-1,040	-1,494
250	11,740	0,040	-0,190	-0,435	-0,844	-1,252

Les résultats montrent que les valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont positives alors que les valeurs de  $\Delta G$  sont négatives. Les valeurs maximales sont ceux de la solution de concentration initiale 150 ppm. Elles sont de l'ordre de 18,075 kJ /mol, 0,065 kJ/mol.K et -2.640 kJ /mol pour l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre, respectivement. On remarque que les valeurs de  $\Delta G$  augmentent avec l'élévation de la température.

**Tableau IV.9.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de **RBBR** par le mâchefer traité à différentes concentrations initiales.

$C_0$ (ppm)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
			290 K	298 K	308 K	318 K
50	13.760	0.063	-4.734	-5,114	-5,748	-6,381
100	8,680	0,042	-3,728	-3,983	-4,408	-4,833
150	4.680	0,026	-3,208	-3,473	-3,738	-3.738
200	6.492	0.030	-2.385	-2,568	-2,872	-3.176
250	3,607	0,018	-1,833	-1,944	-2.131	-2.317

On note, d'après ce tableau, que les paramètres  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont positives dont les valeurs maximales enregistrées, sont celles de la solution à la concentration initiale 50 ppm. Elles sont de l'ordre de 13,760 kJ /mol et 0,063 kJ/mol.K pour l'enthalpie et l'entropie, respectivement. On constate également que les valeurs de l'enthalpie et l'entropie diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution. Les valeurs de  $\Delta G$  sont négatives pour l'adsorption du RBBR sur le mâchefer traité, elles diminuent avec le décroissement de la

concentration initiale à une température donnée. On remarque aussi que l'enthalpie libre  $\Delta G$  augmente lorsque la température s'accroît, ceci indique que le processus est favorisé et spontané par l'effet de la température.

#### ❖ Discussion

- L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption par le mâchefer traité par NaOH, est spontané et favorable ( $\Delta G < 0$ ).
- La spontanéité de l'énergie libre augmente avec l'augmentation de la température. La valeur positive de  $\Delta H$  confirme la nature endothermique du processus d'adsorption global. Cela signifie qu'à mesure que la température augmente, davantage d'énergie est disponible pour améliorer l'adsorption. La valeur positive de changement d'entropie ( $\Delta S$ ) correspond à une augmentation du désordre des espèces adsorbées à l'interface solide/liquide.

## REFERENCES

- [1] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, Desalination 78 (1990) 257-277.
- [2] C. O'Neill, F.R. Hawkes, D.L. Hawkes, N.D. Lourenco, H.M. Pin-heiro, W. Dele, J. Chem. Technol. Biotechnol., 74 (1999) 1009.
- [3] Z. Ajji, A.M. Ali, NIM B Beam Interactions with Materials & Atoms, 265 (2007) 362
- [4] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse doctorat de l'université de Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.
- [5] M. Bendjelloul, K. Mehdi, El hadj Elandaloussi. Inter. J. Nat. Resour. Env. Vol 2, No.2 pp,37-50 (2020).
- [6] T.R Bastami, MH Entezari Chemical engineering journal 210, 510-519 (2012).
- [7] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Makhwa, J. colloid Interface Sci.3 (1960) 397.
- [8] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361.
- [9] H.M.F. Freundlich, Z. Phys. Chem. 57 (1906) 385.
- [10] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L. V. Radushkevich," ZhurnalFizicheskoiKhimii, Vol. 21 (1947), pp. 1351-1362.
- [11] Y.S. Ho, G. McKay, Process Safety and Environmental Protection, Vol 76, (4), (1998), p. 313-318.
- [12] S. Lagergren, B.K. Svenska, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, 24 (1898), 1-39
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochemistry, 34, 451-465,(1999).
- [14] E. Errias, Réactivité de surface d'argiles naturelle. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [15] W.J. Weber Jr., J.C. Morris, Pergamon Press, New York (1962) 231.
- [16] K.J. Laidler, J.M. Meiser, Physical Chemistry, Houghton Mifflin, New York, (1999) 852.

**CHAPITRE V**  
**ADSORPTION COMPÉTITIVE DES COLORANTS PAR LE**  
**MÂCHEFER**

<b>V.1. Introduction</b>	<b>142</b>
<b>V.2. Étude de l'adsorption des colorants</b>	<b>143</b>
V .2.1. Procédure expérimentale	143
V.2.2. Effet du temps de contact	144
V.2.3. Isothermes d'adsorption	146
V.2.4 Isothermes d'adsorption à différentes températures	148
V.2.5. Modélisation des isothermes	151
<b>V.2.6. Etude cinétique</b>	<b>153</b>
<b>V.2.7. Etude Thermodynamique</b>	<b>158</b>
<b>RÉFÉRENCES</b>	<b>164</b>

## **CHAPITRE V**

# **ADSORPTION COMPÉTITIVE DES COLORANTS PAR LE MÂCHEFER**

### **V.1. Introduction**

Les effluents industriels sont généralement contaminés par divers types de polluants tels que des colorants, des métaux lourds, des phénols, des produits pharmaceutiques et divers autres composants. Il est donc essentiel de concevoir des adsorbants compatibles avec des systèmes multi-composants. Ceci est indispensable dans les applications de traitement des eaux usées, car la plupart des polluants sont présents en solution avec d'autres polluants adsorbables. Si notre choix de traitement se fait sur l'adsorption d'un mélange de polluants par un adsorbant donc il s'agit d'une adsorption compétitive.

L'adsorption compétitive sur les surfaces solides est complexe et constitue un problème fréquent dans les formulations industrielles. A titre d'exemple l'industrie de textile où elle génère un mélange aqueux teinté contenant plusieurs colorants.

De façon générale, on peut citer quelques travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires : Les recherches de Fabre (1990) concernant l'adsorption, en mélanges binaires de certains pesticides comme l'atrazine en présence de substances humiques (SH) sur un charbon actif en poudre indiquent clairement que ces SH gênent considérablement les rétentions de ces molécules organiques principales [1].

Dans une étude relative à l'adsorption compétitive des ions métalliques, Vimal et al. [2] ont étudié l'adsorption compétitive des ions de cadmium (Cd (II)) et le nickel (Ni (II)) en solution aqueuse, sur la cendre de balle de riz. Ils ont montré que, les capacités d'adsorption dans les mélanges binaires obéissent à l'ordre suivant ; Cd (II) > Ni (II).

En mélanges binaires, B. Noroozi et al [3] en 2007 se sont intéressés à étudier l'adsorption d'un mélange binaire de deux colorants cationiques (Bleu basique 41 et rouge basique 18 sur un charbon actif granulé. Ils ont déduit que les propriétés chimiques de l'adsorbat et de l'adsorbant affectent le processus d'adsorption. Meral Turabik en 2008 a étudié l'adsorption en mélanges binaires de deux colorants rouges basique 46 (RB46) /jaune basique 28(JB28) sur la bentonite [4]. Celle-ci a montré une affinité plus élevée plutôt pour le RB46 que pour le JB28.

Dans un autre travail, F. Rermane [5] a étudié l'adsorption compétitive du JB28 et 4-nitrophénol sur un complexe organo-inorgano-montmorillonite à base de fer. Les différents résultats obtenus montrent que ce support se caractérise par de fortes rétentions des solutés étudiés. Dans les systèmes mono composés simples, il a été constaté que cette matrice présente une affinité plus élevée envers le JB28 qu'envers le 4-NP. Dans les mélanges binaires, la présence de JB28 dans le système améliore la capacité d'adsorption de 4-NP notamment pour des rapports JB28/4-NP élevés.

Dans les chapitres précédents, nous avons étudié l'adsorption d'un colorant dispersé (DY3) et un colorant réactif (RBBR) sur le mâchefer séparément. Ce chapitre s'est porté sur l'étude d'adsorption d'un mélange binaire constitué des deux colorants cités auparavant. L'adsorption du DY3 et du RBBR en solution binaire sur le mâchefer purifié et traité chimiquement va nous permettre de comprendre le phénomène d'adsorption compétitive entre deux colorants.

Dans cette partie pratique de notre travail, on va exposer les différents résultats obtenus de la cinétique, l'isotherme d'adsorption et la thermodynamique pour une compréhension approfondie des caractéristiques d'adsorption des colorants dans un système binaire.

## **V.2. Étude de l'adsorption des colorants**

### **V.2.1. Procédure expérimentale**

#### **➤ Préparation d'adsorbant et d'adsorbat**

Les différentes solutions de polluants utilisées sont préparées à des concentrations initiales de 100 mg/l, dans des flacons noirs, à partir des solutions mères initialement préparées à 1g. L<sup>-1</sup> (Mélange de DY3 et RBBR dans un rapport 1 :1).

#### **➤ Procédure expérimentale**

Pour le système binaire, la concentration inconnue du colorant pourrait être déterminée à l'aide des formules suivantes [6,7] :

$$C_1 = \frac{K_{22}A_{\lambda,1} - k_{21}A_{\lambda,2}}{k_{11}k_{22} - k_{12}k_{21}} \quad (V.1)$$

$$C_2 = \frac{k_{11}A_{\lambda,2} - k_{12}A_{\lambda,1}}{k_{11}k_{22} - k_{12}k_{21}} \quad (V.2)$$

Où  $A_{\lambda 1}$  et  $A_{\lambda 2}$  sont l'absorbance à la longueur d'onde maximale du colorant 1 (DY3) et du colorant 2 (RBBR), respectivement ;  $k_{11}$  et  $k_{12}$  sont les coefficients d'absorption du colorant 1 à  $\lambda_{\max,1}$  et  $\lambda_{\max,2}$  ;  $k_{21}$  et  $k_{22}$  sont les coefficients d'absorption du colorant 2 à  $\lambda_{\max,1}$  et  $\lambda_{\max,2}$ .  $C_1$  et  $C_2$  sont les concentrations d'équilibre (mg/L) des colorants 1 et 2.

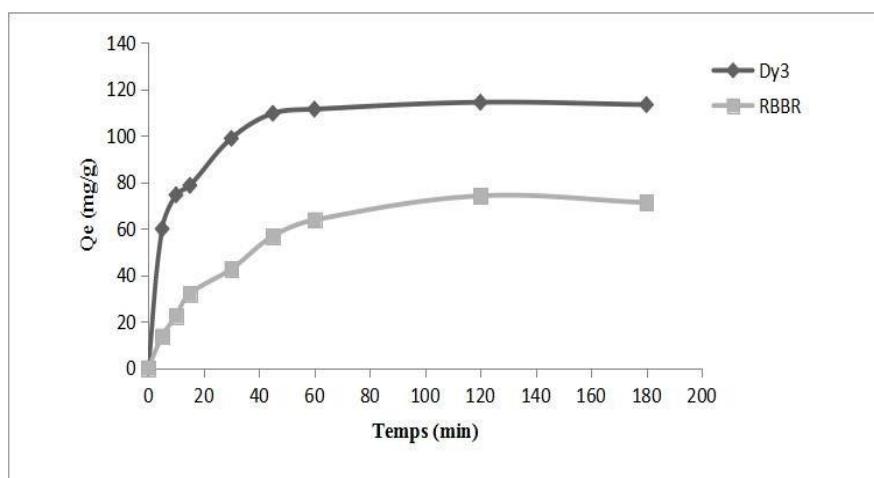
La pente de la régression linéaire autour des courbes d'absorption de concentration a donné la valeur du coefficient d'absorption pour chaque colorant à sa longueur d'onde d'absorption maximale et à la longueur d'onde d'absorption maximale pour l'autre colorant. Les coefficients d'absorption mesurés sont présentés dans le tableau V.1.

**Tableau V.1.** Constantes d'absorption calculées à partir de la concentration de colorant dans le mélange.

K à la longueur d'onde		
Colorants	$\lambda_{\max} = 350$ nm	$\lambda_{\max} = 590$ nm
<b>DY3</b>	$K_{11} = 0,0124$	$K_{12} = 0,004$
<b>RBBR</b>	$K_{21} = 0,08$	$K_{22} = 0,011$

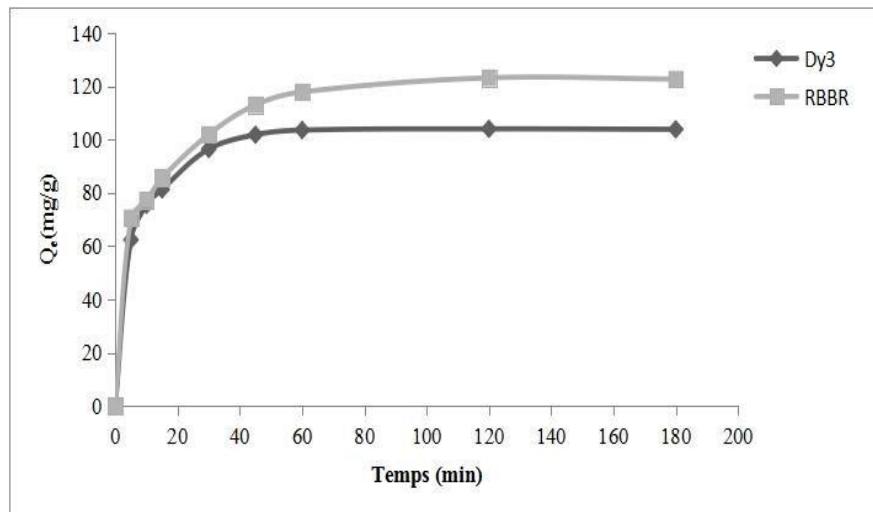
### V.2.2. Effet du temps de contact

Les cinétiques d'adsorption d'un mélange binaire ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant, c'est-à-dire un système d'un seul composé (chaque colorant séparément). Les analyses d'absorbances ont été réalisées avec l'appareil UV-Visible. L'effet du temps de contact sur l'adsorption compétitive du DY3 et RBBR par MP et MTB sont présentés dans les figures (V.1) et (V.2).



**Figure V.1.** Cinétique d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer purifié dans un système binaire ( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 17$  °C,  $m = 0,01$  g,  $V = 20$  ml)

La figure V.1 montre la cinétique d'adsorption des colorants dans une solution mixte par le mâchefer purifié, où les colorants DY3 et RBBR ont des concentrations initiales similaires (100 mg/L). Une adsorption rapide a été observée au cours de la phase initiale et l'équilibre a été atteint en 60 min pour les deux colorants, c'est le même temps enregistré dans un système unique.



**Figure V.2.** Cinétique d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB dans un système binaire  
( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $T = 17^\circ\text{C}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 20 \text{ ml}$ )

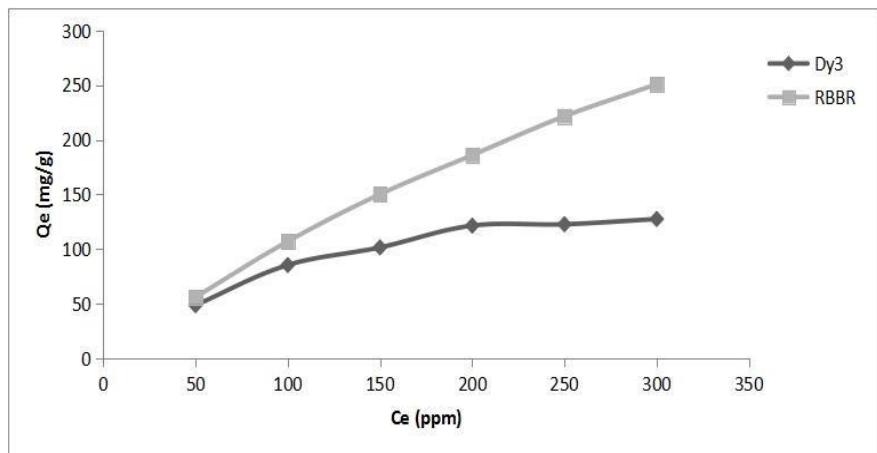
Cette figure illustre la cinétique d'adsorption des colorants de DY3 et RBBR sur MTB en solution binaire. Pour la solution simple, l'adsorption de chaque colorant a été assez rapide dans les 60 premières minutes, puis un plateau s'est formé après 60 minutes de contact. Pour les systèmes binaires, l'adsorption du colorant DY3 et du RBBR avait un processus simultané. Cependant, l'adsorption compétitive a clairement montré l'interaction entre les colorants. On a pu constater que l'adsorption de tous les colorants a atteint l'équilibre en 60 minutes dans la solution binaire.

### V.2.3. Isothermes d'adsorption

L'étude de l'adsorption a été réalisée à température ambiante, afin de déterminer le taux d'adsorption compétitive du colorant RBBR et DY3 sur les matériaux considérés. Dans l'expérience d'isotherme d'adsorption, on a mis une quantité d'adsorbant (0,01 g) dans 20 mL de solution de colorant, ce mélange a subi ensuite une agitation pendant 3 h à température ambiante. Les concentrations initiales de la solution de mélange de colorants étaient comprises entre 50 et 300 mg/L. Le pH était fixé à 5,6.

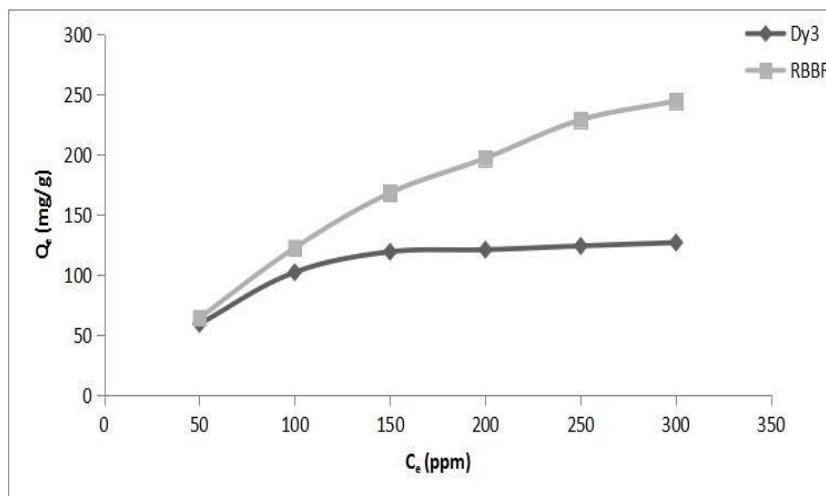
Il est représenté sur la figure (V.3) et la figure (V.4), en coordonnées la quantité par gramme

d'adsorbant (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre (mg/L) de DY3 et RBBR.



**Figure V.3.** Isothermes d'adsorption de DY3 et RBBR sur le mâchefer purifié en solution binaire ( $C_0 = 50\text{--}300 \text{ mg/L}$ , dose d'adsorbant = 0,5 g/L,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

Les isothermes d'adsorption étaient de type L comme c'était le cas dans un système mono soluté. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption n'était pas affecté par la coexistence des deux colorants. Ce type d'isotherme montre la plus grande affinité entre les adsorbats et l'adsorbant. La quantité adsorbée de RBBR (250 mg/g) et bien supérieure à celle de DY3 (127 mg/g). Ces quantités sont légèrement inférieures à celles trouvées dans le cas d'un système simple.



**Figure V.4:** Isothermes d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB en solution binaire ( $C_0 = 50\text{--}300 \text{ mg/L}$  pour chaque colorant, dose d'adsorbant = 0,5 g/L,  $T = 20^\circ\text{C}$ ,  $t = 3\text{h}$ )

Ces courbes indiquent que les différentes isothermes obtenues sont de type L selon la classification de Giles et al. La quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. La quantité maximale adsorbée est très importante. En comparant les deux isothermes, on constate que la quantité adsorbée de RBBR est plus élevée que celle de DY3, même constat pour le cas où chaque colorant a été étudié séparément. Ce résultat est certainement dû au phénomène de compétition entre les molécules des deux colorants pour conquérir les sites actifs.

A titre de comparaison, on a récapitulé tous les résultats obtenus de la capacité d'adsorption dans un système binaire et dans le cas où chaque colorant a été étudié séparément dans le tableau (V.2) suivant :

**Tableau V.2.** Constantes d'adsorption calculées à partir de la concentration de colorant dans le mélange.

Système d'adsorption	Colorant	MP	MTB
		$Q_e$ (mg/g)	
Simple	DY3	120,00	142,26
	RBBR	269,36	275,39
Binaire	DY3	117,09	127,01
	RBBR	250,91	244,5

En générale, on constate que la quantité adsorbée des colorants par le mâchefer traité est supérieure à celle trouvée par le mâchefer purifié dans les deux cas, c'est-à-dire dans le système d'adsorption simple ou binaire. D'autre part, les capacités d'adsorption maximales des colorants en solution mono soluté sont supérieures à celles trouvées en solution binaire. On peut déduire que la compétition a influe sur la quantité adsorbée mais dans tous les cas elle reste appréciable.

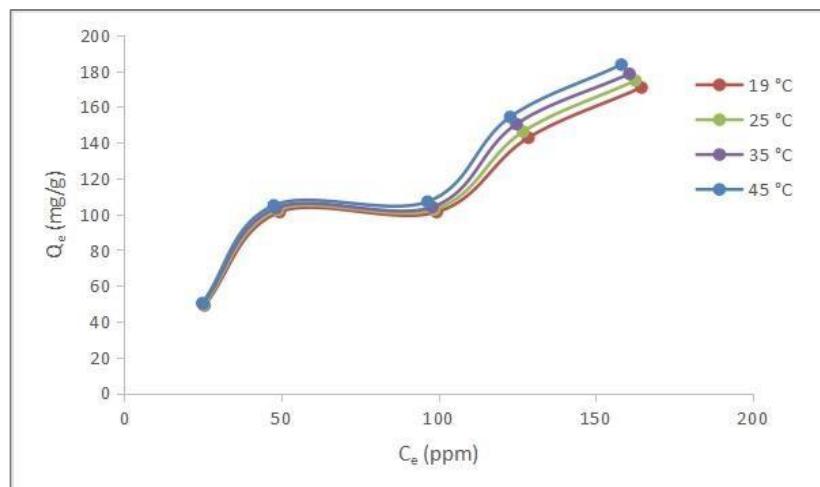
#### V.2.4 Isothermes d'adsorption à différentes températures

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption tels que la température sont souvent cruciales vis à vis le comportement des isothermes.

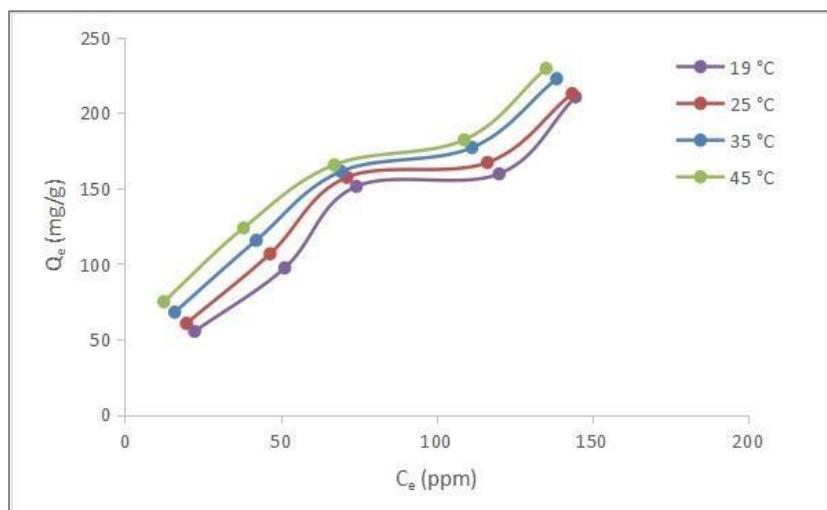
- **Mode opératoire**

L'adsorption compétitive du colorant RBBR et DY3 par les MP et MTB a été déterminée en dispersant par agitation magnétique une quantité d'adsorbant de (0,01 g) dans des erlenmeyers

de 25 mL contenant des solutions de concentrations variant de 50 à 300 mg/L et au pH de la solution ; avec une agitation permanente. Les températures de l'adsorption ont été fixé à 19 °C (T° ambiante), 25, 35 et 45 °C. Les isothermes d'adsorption des colorants par le mâchefer purifié et traité sont représentées sur les figures (V.5 ; V.6 ; V.7 et V.8).



**Figure V.5.** Isothermes d'élimination de **DY3** sur le mâchefer purifié en solution binaire.



**Figure V.6.** Isothermes d'élimination de **RBBR** sur le mâchefer purifié en solution binaire.

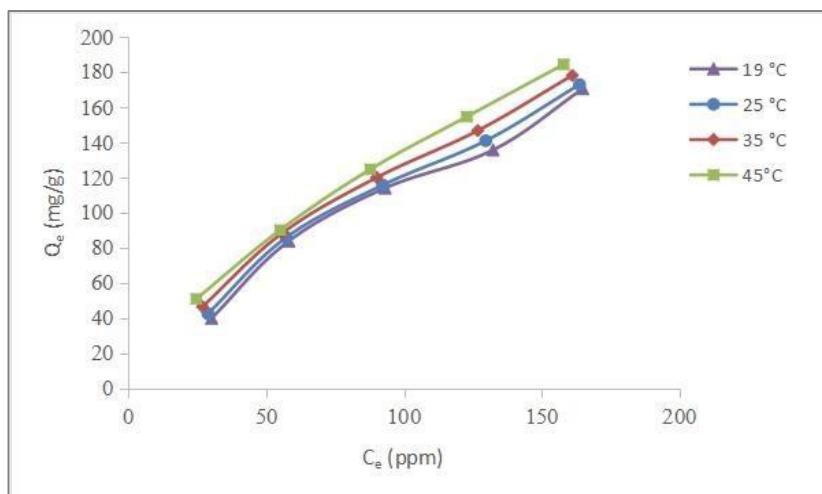


Figure V.7. Isothermes d'adsorption de DY3 sur le MTB en solution binaire.

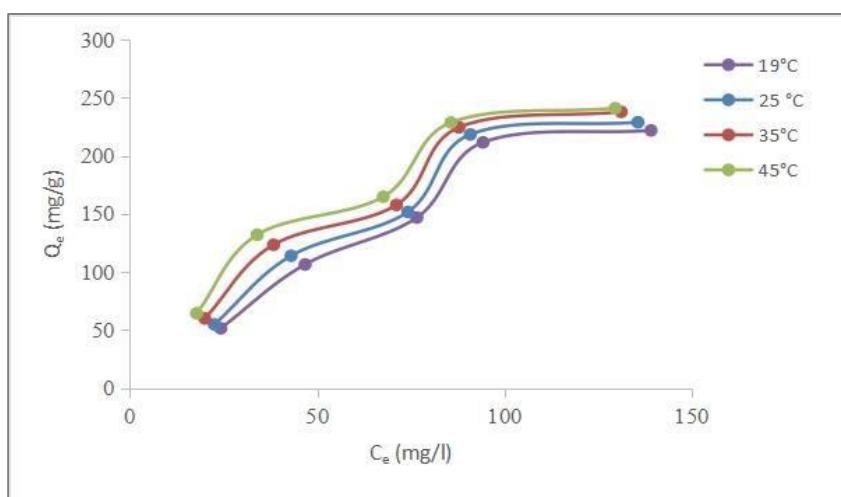


Figure V.8. Isothermes d'adsorption de RBBR sur le MTB en solution binaire.

On constate, d'après les figures exposées auparavant, que l'allure des isothermes est presque la même pour les deux colorants. D'une manière générale et pour toutes les concentrations initiales étudiées, nous pouvons remarquer que les quantités adsorbées à différentes températures ont été diminuées par rapport à celles obtenues dans les systèmes mono simples. En général, isothermes sont de type S selon la classification de Giles et al. La nature de type S de la courbe indique la plus grande affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant, aucun changement n'a été observé concernant la quantité adsorbée dans le cas du colorant dispersif entre le système simple et le système binaire. La capacité d'absorption du RBBR à différentes températures est significativement plus élevée que celle du DY3 sur les deux matériaux.

Dans les conditions expérimentales employées, l'adsorption des molécules du DY3, et du RBBR, en système binaire, reste toujours différente de celle obtenue en systèmes mono

composés simples. Ce qui montre que la présence de l'un des colorants en système binaire semble gêner l'adsorption de l'autre sur le même support adsorbant. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par une étude d'adsorption de trois colorants en mélange par le charbon granulé [8].

### **V.2.5. Modélisation des isothermes**

Les isothermes décrivent la relation d'équilibre entre la concentration d'un adsorbat sur la phase solide et sa concentration dans la phase liquide à température constante. En général, les modèles de Langmuir et de Freundlich sont couramment utilisés pour décrire le processus d'adsorption.

#### **a. Modèle de Langmuir**

Les principaux paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les deux colorants sont regroupés dans les tableaux (V.3) et (V.4). L'équation de Langmuir est donnée par l'équation (I.3) [9].

**Tableau V.3.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les colorants sur MP dans le système binaire.

Colorant	Equation	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>DY3</b>	Y= 0,006 x + 0,330	166,67	0,0181	0,355	0,998
<b>RBBR</b>	Y= 0,002 x + 0,347	344,82	0,0083	0,543	0,997

**Tableau V.4.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour les colorants sur MTB dans le système binaire.

Colorant	Equation	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>
<b>DY3</b>	Y= 0,007x + 0,147	142,85	0,0476	0,175	0,997
<b>RBBR</b>	Y= 0,003x + 0,212	333,34	0,0141	0,417	0,996

Les paramètres d'isotherme d'adsorption calculés selon le modèle de Langmuir pour les systèmes binaires sont présentés dans les tableaux ci-dessus, indiquant que les mécanismes d'adsorption ne changeaient pas dans les conditions de compétition par rapport à un système simple. Ces derniers montrent que le modèle de Langmuir qui décrit l'isotherme d'adsorption du DY3 et RBBR sur MP et MTB en système binaires donne des résultats satisfaisants avec R<sup>2</sup> supérieurs à 0,996. Ceci nous permet de déduire que l'adsorption était limitée à la couverture monocouche et que la surface était relativement homogène.

Les coefficients de corrélation pour le modèle de Langmuir dans le système binaire étaient inférieurs aux coefficients de corrélation pour le modèle d'isotherme de Langmuir dans les systèmes à colorant unique. Cela peut s'expliquer par le fait que le modèle de Langmuir compétitif repose sur la même hypothèse que le système à composants purs ; c'est-à-dire que la surface d'adsorbant est homogène et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Ces exigences sont rarement remplies dans les systèmes réels car l'effet de l'hétérogénéité de surface et de l'interaction entre les molécules adsorbées dans le système binaire sont généralement importants.

En plus toutes les valeurs du facteur  $R_L$  sont entre 0 et 1, où l'adsorption est favorable, et les faibles valeurs de la constante d'équilibre  $K_L$  obtenus pour les deux colorants confirment cette propriété.

### **b. Modèle de Freundlich**

La linéarisation de ce modèle nécessite le tracé de la courbe :  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ . Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau (V.5 ; V.6). L'équation du modèle d'isotherme de Freundlich s'exprime par l'équation (I.6) [10].

**Tableau V.5.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour les colorants sur le MP dans le système binaire.

Colorant	$K_F$	$n$	$R^2$
<b>DY3</b>	13,544	2,352	0,943
<b>RBBR</b>	16,216	6,334	0,992

**Tableau V.6.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour les colorants sur le MTB dans le système binaire.

Colorant	$K_F$	$n$	$R^2$
<b>DY3</b>	28,674	3,460	0,839
<b>RBBR</b>	13,818	1,748	0,969

D'après les résultats mentionnés dans les tableaux ci-dessus, on constate que les valeurs des coefficients de régression du modèle de Freundlich sont significatives dans le système binaire pour les deux matériaux, mais elles restent inférieures à celles obtenues par le modèle de Langmuir. On peut déduire que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Langmuir pour les deux matériaux. L'indice d'intensité d'adsorption  $1/n$  est inférieure à 1,

ce qui montre que l'adsorption de les deux colorant en mélange est favorable.

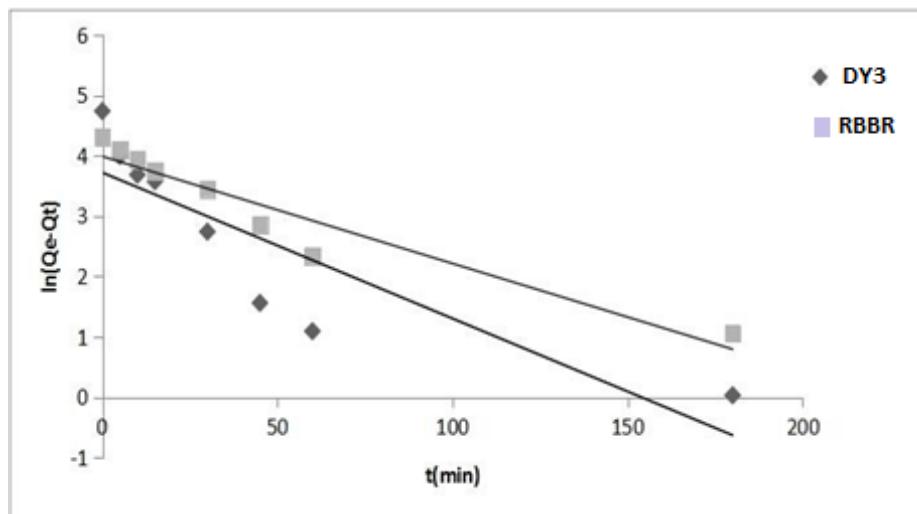
Des résultats similaires ont été trouvés dans le cas d'adsorption de trois colorants en compétition (Orange G, Bleu Evans et Rouge Congo) par l'argile anionique  $MgFeCO_3$  [11], et deux colorants basiques (bleu basique 41 et jaune basique 28) par le charbon actif [12].

#### **V.2.6. Étude cinétique**

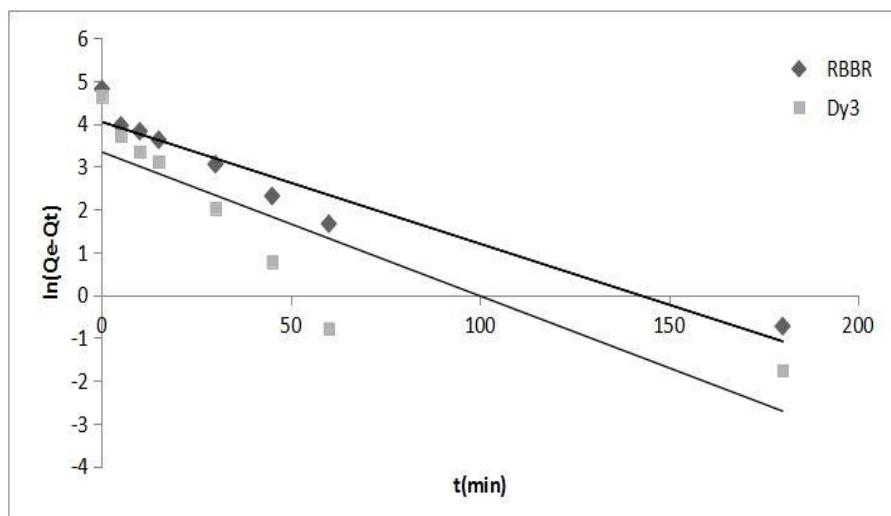
Une série d'expériences de temps de contact a été menée à différents moments (5 à 180 min) avec une concentration initiale de colorant constante de 100 mg/L, un dosage d'adsorbant de 0.01 g pour les deux matériaux. Dans cette étude, deux modèles cinétiques ont été utilisés pour ajuster les données expérimentales.

##### **a- Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)**

Le modèle pseudo-premier ordre de Lagergren est exprimé par l'équation (I.13). Le tracé de la droite  $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ , nous permet de calculer la constante de vitesse, qui est tout simplement la pente de la droite. Ce tracé est présenté par les figures (V.9 ; V.10).



**Figure V.9.** Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur le MP.



**Figure V.10.** Modèle cinétique de premier ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB.

On remarque d'après ces figures que les allures obtenues ne sont pas linéaires. Les paramètres de linéarisation du ce modèle sont regroupés dans les tableaux (V.7 et V .8) suivants :

**Tableau V.7.** Constantes de linéarisation du modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MP.

Constantes	RBBR	DY3
$K_1$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,017	0,024
$Q_e$ (mg/g)	53,94	41,26
$R^2$	0,917	0,767
$Q_{exp}$ (mg/g)	74,068	114,310

**Tableau V.8.** Constantes de linéarisation du modèle cinétique du 1<sup>er</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MTB.

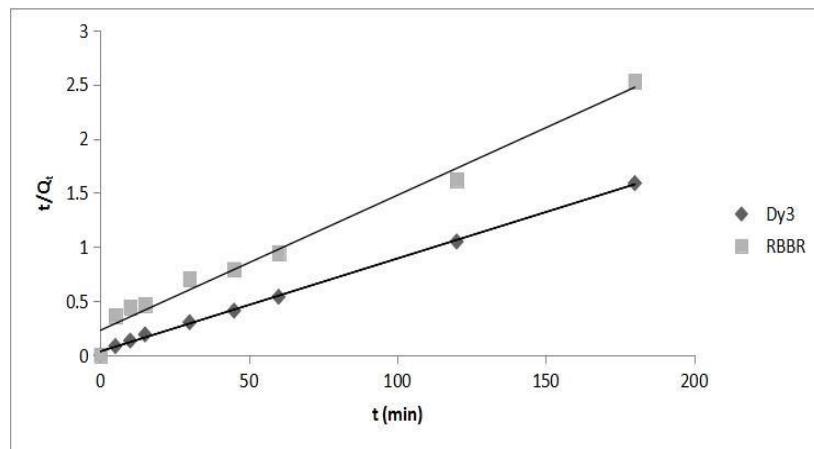
Constants	RBBR	DY3
$K_1$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,028	0,033
$Q_e$ (mg/g)	57,05	28,19
$R^2$	0,934	0,759
$Q_{exp}$ (mg/g)	123,103	103,965

D'après les tableaux mentionnés ci-dessus, on remarque qu'en système binaire, les coefficients de corrélation étaient dans la plage de 0,917 à 0,934 pour RBBR et 0,767 à 0,759

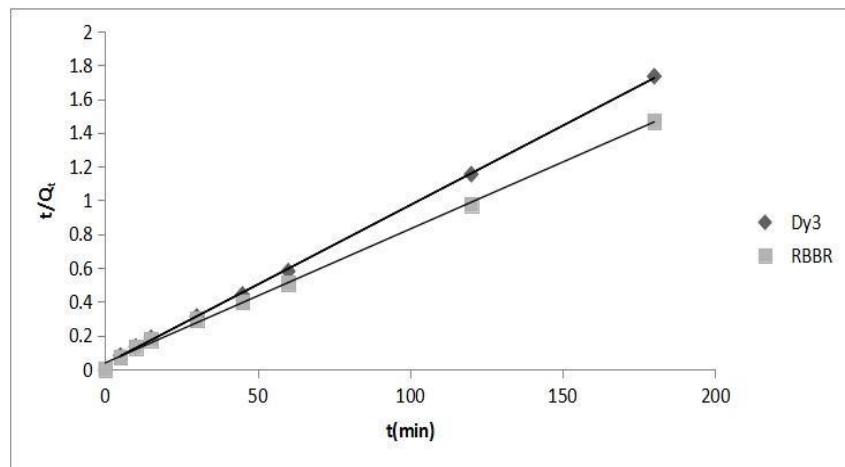
pour DY3. Ces résultats suggéraient que le modèle du pseudo-premier ordre n'était pas applicable à la cinétique d'adsorption des colorants RBBR et DY3 par les deux adsorbants. Des résultats cinétiques similaires ont été trouvés pour chaque colorant dans le système mono-soluté.

### b. Modèle du pseudo second ordre

Le tracé de la droite  $t / Q_t = f(t)$  nous permet de calculer la constante de vitesse  $K_2$ . Les courbes sont représentées dans les figures V.11 et V.12.



**Figure V.11.** Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur MP.



**Figure V.12.** Modèle cinétique de deuxième ordre d'adsorption de DY3 et RBBR sur MTB.

On observe d'après ces figures que l'allure est une droite pour les deux matériaux. Les résultats expérimentaux obtenus coïncident parfaitement avec les données théoriques. Les résultats de calcul des constantes cinétiques pour les deux adsorbants sont rassemblés dans les tableaux V.9 et V.10.

**TableauV.9.** Constantes de modèles cinétique 2<sup>ème</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MP.

<b>Constantes</b>	<b>DY3</b>	<b>RBBR</b>
$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,008	0,007
Qe (mg/g)	114,310	74,068
$R^2$	0,999	0,998
Qexp (mg/g)	114,942	77,519

**TableauV.10.** Constantes de modèles cinétique 2<sup>ème</sup> ordre d'adsorption du DY3 et RBBR par MTB.

<b>Constantes</b>	<b>DY3</b>	<b>RBBR</b>
$K_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	0,009	0,0081
Qe(mg/g)	103,965	123,456
$R^2$	0,999	0,998
Qexp (mg/g)	104,167	122,620

Les valeurs de la quantité adsorbée des colorants calculées sont cohérentes avec les données expérimentales. La quantité adsorbée de RBBR reste supérieure à celle de DY3 même dans un système binaire.

Des coefficients de corrélation plus élevés (supérieurs à 0,980) ont été obtenus à partir du modèle d'adsorption pseudo-second ordre par rapport à ceux du modèle pseudo-premier ordre, ce qui indique que le mécanisme d'adsorption pseudo-second ordre est prédominant dans les systèmes à composants simple et binaire [15,16].

Le modèle pseudo second ordre s'est montré mieux adapté aux données cinétiques des colorants dans la solution de mélanges, ce qui indique que le mécanisme cinétique d'adsorption des colorants n'a pas été affecté par les processus d'adsorption compétitifs. Cependant, les constantes de vitesse cinétiques du second ordre de chaque colorant ont diminué dans le système binaire contrairement à celles de la solution unique, ce qui veut dire la compétition des deux colorants a influe sur la facilité et la rapidité du mécanisme d'adsorption.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour l'adsorption d'un mélange ternaire de colorants (vert malachite, bleu de méthylène et violet cristal) par le mâchefer [17] et en mélange binaire de colorants (orange II et bleu chrome K acide) par la biomasse [18].

### V.2.7. Etude thermodynamique

Pour calculer les paramètres thermodynamiques, l'étude d'adsorption de DY3 et de RBBR en mélange binaire sur le mâchefer purifié et le mâchefer traité a été réalisée à 290, 298, 308 et 318 K.

#### a. Mode opératoire

Dans cette étude, des expériences par lots ont été réalisées à différentes températures avec des concentrations initiales de 50, 100, 150, 200 et 250 mg/L. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été déterminées à partir du tracé linéaire de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

- Après prélèvement du surnageant et centrifugation, nous avons procédé à la lecture des absorbances par le spectrophotomètre.

Le tracé de la droite  $\ln k_d = f(1/T)$ , nous permet de calculer le rapport enthalpie sur R, qui est tout simplement la pente de la droite, l'ordonnée à l'origine nous donne  $\Delta S/R$ . Le coefficient de distribution ( $K_d$ ) est calculé à partir des concentrations initiales et finales du colorant [20]. Les valeurs des paramètres de linéarisation sont représentées dans les tableaux (V.11 et V.12).

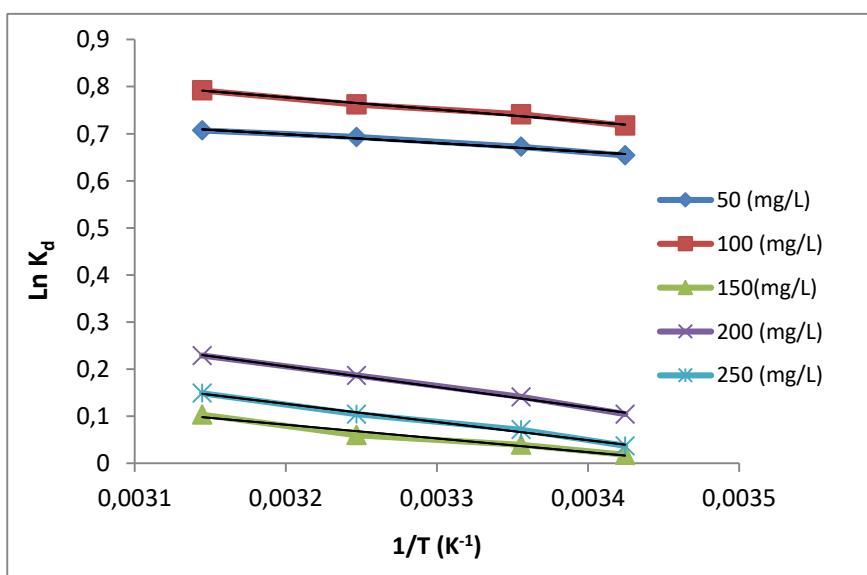
**Tableau V.11.** Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le MP en système binaire.

Colorant	$C_0$ (ppm)	Equation	$R^2$
<b>DY3</b>	50	$Y = -187,0x + 1,297$	0,981
	100	$Y = -256,4x + 1,597$	0,989
	150	$Y = -287,9x + 1,003$	0,990
	200	$Y = -370,5x + 1,388$	0,979
	250	$Y = -370,4x + 1,311$	0,994
<b>RBBR</b>	50	$Y = -3142x + 11,66$	0,999
	100	$Y = -1873x + 7,083$	0,987
	150	$Y = -646,2x + 2,940$	0,965
	200	$Y = -844,3x + 3,184$	0,973
	250	$Y = -592,6x + 2,393$	0,988

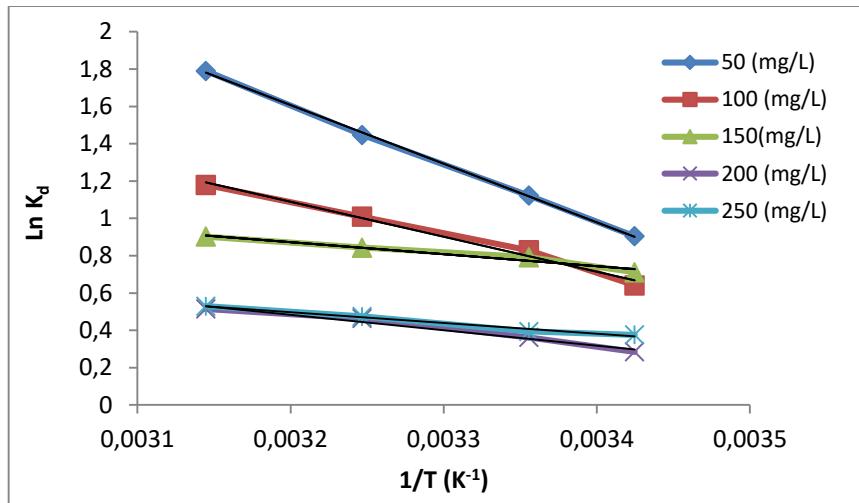
**Tableau V.12.** Paramètres de linéarisation de l'équation de distribution pour l'adsorption du DY3 et RBBR par MTB en système binaire.

Colorant	C <sub>0</sub> ppm	Equation	R <sup>2</sup>
DY3	50	Y = -1583x + 5,702	0,998
	100	Y = -456,5x + 1,933	0,987
	150	Y = -538,5x + 2,039	0,990
	200	Y = -712,8x + 2,468	0,994
	250	Y = -434,8x + 1,517	0,989
RBBR	50	Y = -1886x + 7,293	0,998
	100	Y = -1902x + 7,271	0,999
	150	Y = -602,2x + 2,883	0,968
	200	Y = -841,7x + 3,534	0,997
	250	Y = -555,2x + 2,379	0,954

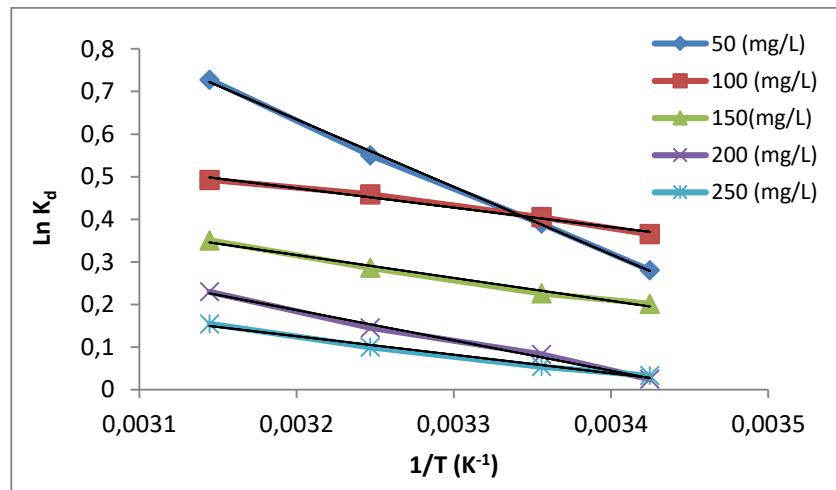
Les résultats présentés dans ce tableau nous permettent de dire que, les coefficients de corrélation sont élevés et s'approchent de l'unité. Cependant, l'adsorption du DY3 et RBBR par le mâchefer purifié et traité dans le système binaire, obéit à la loi de la constante de distribution. Le tracé des résultats expérimentaux pour l'adsorption du DY3 et RBBR par le MP et le MTB est représenté sur les figures (V.13), (V.14), (V.15) et (V.16), respectivement.



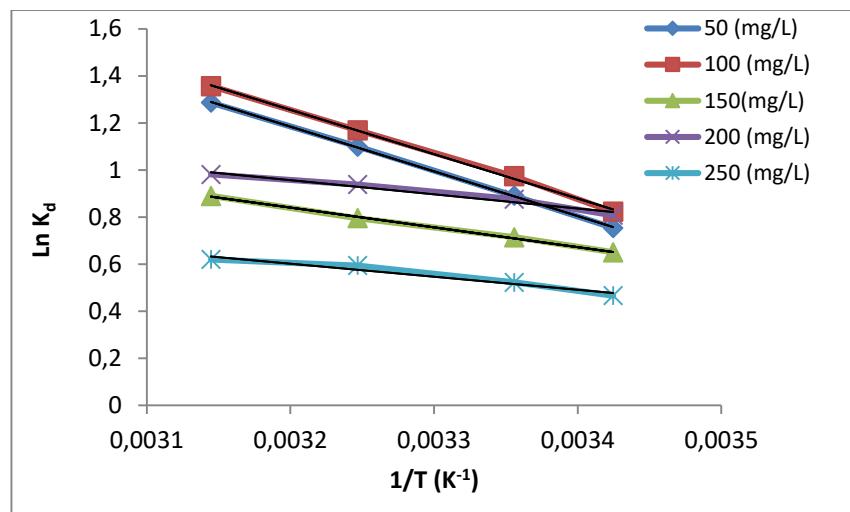
**Figure V.13.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3 par MP en système binaire.



**Figure V.14.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR par MP en système binaire.



**Figure V.15.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour DY3 par MTB en système binaire.



**Figure V.16.** Les courbes de linéarisation de la constante de distribution en fonction de la température pour RBBR par MTB en système binaire.

On constate que l'allure des courbes est sous forme des droites descendantes pour toutes les concentrations initiales des deux colorants et pour les deux matériaux.

Les grandeurs thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont déterminées à partir de la pente et l'intersection du tracé linéaire ( $\ln K_d$ ) en fonction de  $1/T$ . Les résultats pour les deux colorants sont regroupés dans les tableaux (V.13) et (V.14).

**Tableau V.13.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DY3 et RBBR par le MP à différentes concentrations initiales.

Colorants $C_0$ (ppm)		$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)			
				290K	298K	308K	318K
DY3	50	1,554	0,010	-1,594	-1,658	-1,766	-1,874
		26,124	0,096	-2,184	-2,766	-3,735	-4,704
RBBR	100	2,131	0,013	-1,745	-1,825	-1,957	-2,090
		15,572	0,058	-1,623	-1,976	-2,565	-3,154
DY3	150	2,393	0,008	-0,041	-0,091	-0,174	-0,258
		5,372	0,024	-1,764	-1,911	-2,156	-2,400
RBBR	200	3,080	0,011	-0,289	-0,358	-0,473	-0,589
		7,019	0,026	-0,710	-0,869	-1,133	-1,398
DY3	250	3,079	0,010	-0,103	-0,168	-0,277	-0,386
		4,927	0,019	-0,882	-1,002	-1,200	-1,399

**Tableau V.14.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de DY3 et RBBR par le MTB à différentes concentrations initiales.

		$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)					
Colorant	$C_0$ (ppm)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (kJ/mol.K)	290K	298K	308K	318K
<b>DY3</b>	50	12,787	0,0474	-1,055	-1,340	-1,814	-2,288
		15,681	0,0601	-2,025	-2,388	-2,995	-3,601
<b>DY3</b>	100	3,795	0,016	-0,897	-0,993	-1,154	-1,315
		15,814	0,060	-1,838	-1,201	-2,805	-3,410
<b>DY3</b>	150	4,477	0,169	-0,472	-0,574	-0,744	-0,913
		5,006	0,023	-1,992	-2,136	-2,375	-2,615
<b>DY3</b>	200	5,926	0,020	-0,065	-0,188	-0,393	-0,598
		6,998	0,029	-1,581	-1,757	-1,051	-2,345
<b>DY3</b>	250	3,611	0,012	-0,071	-0,146	-0,273	-0,399
		4,616	0,020	-1,159	-1,278	-1,476	-1,673

On note, d'après ces tableaux, les valeurs de l'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) à différentes concentrations et pour les deux matériaux en système binaire étaient négatives, indiquant que le processus d'adsorption était spontané. De plus, l'énergie libre augmentait avec l'augmentation de la température. Les valeurs positives de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) confirmaient un processus endothermique, ce qui était le cas pour les deux systèmes. Les valeurs positives de l'entropie ( $\Delta S$ ) indiquaient une augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide-liquide pendant l'adsorption des colorants sur les MP et MTB.

### ❖ Discussion

Dans les systèmes simples, les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que les processus d'adsorption globaux sont spontanés. Dans les systèmes binaires, l'énergie de Gibbs ( $\Delta G$ ) a augmenté avec l'augmentation de la température. Cela peut être dû à l'interaction entre les colorants sur la surface solide, avec une compétition inégale attribuée à l'hétérogénéité de la surface d'adsorbant, et le système a gagné de l'énergie à partir d'une source externe à des températures élevées. Les valeurs positives de l'enthalpie ( $\Delta H$ ) ont confirmé un processus endothermique, la nature de l'adsorption pour les systèmes simples et binaires.

## REFERENCES

- [1] B. Fabre, Influence de la nature des sols et de matière organique sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 1990.
- [2] S. Vimal-Chandra, M. Indra-Deo, M., Indra-Mani, Chem-Eng Journal., 117 (2006), 79-91.
- [3] B. Noroozi, G. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, Dyes and Pigments, 76 (2008), 784-791.
- [4] M. Turabik, Journal of Hazardous Materials, 158 (2008), 52–64.
- [5] F. Rermane, Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique, Thèse Doctorat, Université Saad Dahleb de Blida 1, 2011.
- [6] J.F. Porter, G. McKay, K.H. Choy, Chem. Eng. Sci. 54(24), (1999) 5863-5885.
- [7] N. Atar, A. Olgun, S.B. Wang, S.M. Liu, Journal of Chemical & Engineering Data, 56(3), (2011) 508-516.
- [8] B. Latrach, Etude de l'adsorption compétitive binaire et ternaire des trois micropolluants organo-inorganiques sur charbon actif granulé (CAG) : Application à l'adsorption dynamique en lit fixe, Mémoire de master, Université de Blida1, 2012.
- [9] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40, (1918) 1361–140.
- [10] H.M.F. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, Z. Phy. Chem. 57, (1906) 385–470.
- [11] N. Hadj Abdelkader, Synthèses d'argiles anioniques ( $MgFeCO_3$ ) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, Thèse Doctorat, Université Mohamed Boudiaf USTO, Oran, 2015.
- [12] A. Regti, A. El Kassimi, M. Rachid Laamari, M. El Haddad, Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences, 24 (2017) 1–9.
- [13] D. Wen, Y.S. Ho, X. Tang, J. Hazard. Mater. B 133 (2006) 252.
- [14] Y.S. Ho, G. McKay, Process Biochem. 34 (1999) 451.
- [15] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi, A review. Cleaner Engineering and Technology, (2020) 1: 100032.
- [16] I.V. Joseph, L. Tosheva, A.M. Doyle, Journal of Environmental Chemical Engineering 8 (4), (2020) 103895.
- [17] R. Gandhimathi, S. T. Ramesh, V. Sindhu, P. V. Nidheesh, J. Sci. Technol. 35 (3), (2013) 339-347.

## CONCLUSION GENERALE

De point de vue générale, ce sujet se situe à l'intersection de trois disciplines : chimie des matériaux (l'utilisation des mâchefers), génie des procédés (la mise en œuvre d'un procédé d'adsorption) et environnement (traitement des eaux en récupérant les colorants).

Ce travail a été réalisé dans le laboratoire des Matériaux Appliqués à l'Environnement (LMAE), à l'université de Mascara.

L'objectif de cette étude était de récupérer, en phase aqueuse, les colorants (DY3 et RBBR) par le mâchefer issu d'incinération des déchets hospitaliers de l'hôpital de Ghrisse, Mascara. Le mâchefer est un composé inorganique très hétérogène, il a subi une purification (MP) et un traitement basique (MTB). La fraction granulométrique utilisée était 75 µm.

La caractérisation structurale et texturale de mâchefer a montré que ce matériau est composé principalement des oxydes de sodium et de calcium suivi de la silice et de l'alumine selon l'analyse de la composition chimique. Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) a révélé la présence d'espèces cristallines de silice, de carbonates et de chlorure de sodium.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a montré que les grains du mâchefer ont une forme arrondie. Il y a des endroits plus lumineux que d'autres, cela peut être dû la présence de cristaux de silice. On note également l'existence de certaines porosités en surface. Ce qui concerne le mâchefer traité, la taille des grains de l'échantillon sont devenues plus grandes.

Les pics observés dans les spectres FTIR confirment la présence de quartz, de mullite, et de calcite dans les mâchefers. Ceci est cohérent avec la composition chimique des mâchefers. L'analyse quantitative par spectroscopie à dispersion d'énergie EDS a indiqué la présence dans l'échantillon plusieurs éléments tels que le silicium, l'oxygène, le carbone, le calcium, le sodium, le chlore, l'aluminium, le magnésium et le titane. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par les analyses DRX.

La surface spécifique de mâchefers déterminée par adsorption d'azote à 77 K (BET) était égale à 1,29 m<sup>2</sup>/g et 31,61 m/g pour MP et MTB, respectivement. On peut conclure que le traitement chimique (basique) a beaucoup améliorer la surface spécifique (plus que 20 fois supérieure) en libérant plus de sites actifs. Le point de zéro de charge (PZC) était égale à 8,9 et 8,4 pour MP et MTB, respectivement. Au-dessus de cette valeur, mâchefer développe en solution, une charge négative à la surface, tandis que cette charge devienne positive à des valeurs de pH inférieurs au PZC.

Les expériences d'adsorption réalisées sur un système unique ont révélé que la quantité adsorbée de DY3 (25,61 mg/g) était la plus élevée à pH 8,3, tandis que celle de RBBR atteignait

un maximum (25,57 mg/g) à pH 6,0. Les quantités maximales adsorbées de DY3 et de RBBR étaient respectivement de 120,64 et 269,36 mg/g pour le mâchefer purifié. Ce qui concerne le mâchefer traité, la quantité maximale adsorbée est très importante, en la comparant entre les deux colorants, on déduit que l'adsorption du RBBR (275,39 mg/g) est bien supérieure à celle de DY3 (142,25 mg/g).

Les isothermes d'adsorption de l'élimination de DY3 et RBBR par le mâchefer purifié et traité, sont de type L, d'après la classification de Giles et al. Cependant, ce type d'isotherme suggère que l'adsorption est favorable aux molécules aromatiques et l'existence d'une faible compétition entre l'adsorbat et le solvant pour occupent les sites d'adsorption.

Les données expérimentales d'adsorption des colorants sont bien interprétées par le modèle de Langmuir. Selon les hypothèses de ce modèle on peut conclure que notre matériau a une surface homogène et tous les sites sont énergétiquement équivalents. Le processus d'adsorption de ces colorants par le mâchefer MP et MTB est de nature physique, selon la valeur d'énergie d'adsorption calculée par l'équation de D-R, cette valeur a été trouvé inférieure à 8 kJ/mol.

Le taux d'adsorption des colorants était très rapide au début du processus, et l'équilibre d'adsorption des colorants par les deux matériaux était atteint à 60 minute. A partir des régressions linéaires des tests de la cinétique de rétention (pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire), on peut conclure que l'adsorption des colorants par notre support est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre et cela apparaît clairement sur les valeurs de corrélation  $R^2$ . Cette cinétique est contrôlée par un phénomène de diffusion.

Les résultats de l'étude thermodynamique ont révélé que l'adsorption était de nature physique et endothermique selon les grandeurs de l'enthalpie (faibles et de signe positif) pour les deux colorants sur les deux matériaux. Les valeurs négatives de la variation d'énergie libre indiquaient que la réaction d'adsorption était spontanée et que son degré augmentait avec la température. Les valeurs de l'entropie étaient de signe positif ceci veut dire que le désordre augmente à l'interface solide-solution pendant l'adsorption des colorants. Les faibles valeurs de l'entropie du système adsorbant-adsorbat, montrent que les réactions sont réversibles.

Dans le cas d'une solution binaire, c'est-à-dire en mélangeant les deux colorants (avec les deux matériaux), le modèle cinétique de pseudo-second ordre indiquait que cette réaction était prédominante. De plus, le mécanisme d'adsorption n'était pas affecté par la coexistence des deux colorants. L'isotherme de type L obtenue indiquait une affinité plus élevée entre les adsorbats

et l'adsorbant. Les données expérimentales ont été mieux représentés par le modèle de Langmuir pour les deux matériaux.

En pratique, la capacité d'adsorption du RBBR était significativement supérieure à celle du DY3 dans les deux cas surtout par le mâchefer traité par NaOH. L'augmentation des valeurs d'entropie dans le système binaire par rapport au système simple prouve l'existence d'une réelle compétitivité entre les deux colorants.

Compte tenu de tous les résultats obtenus et cités ci-dessus, on peut conclure que le mâchefer présente des propriétés d'adsorption très importante et intéressante. Il peut constituer une alternative économique aux adsorbants plus coûteux utilisés pour l'élimination des colorants surtout en mélange dans les procédés de traitement des eaux usées.

## Résumé

L'utilisation d'un adsorbant peu coûteux, tel que le mâchefer, a été étudiée comme alternative aux matériaux coûteux existants pour l'élimination des colorants des solutions aqueuses. L'adsorbant a été obtenu à partir de déchets hospitaliers incinérés (Mascara, Algérie). L'adsorbant préparé a été caractérisé par fluorescence X, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, surface spécifique (méthode BET) et pH (PZC). Les résultats ont indiqué que le matériau est composé de silice, de carbonate et de chlorure de sodium. La surface spécifique et le pH (PZC) étaient respectivement de  $1,29 \text{ m}^2/\text{g}$  et de 8,9. Le matériau a été utilisé pour éliminer des colorants synthétiques, à savoir le jaune dispersé 3 et le bleu brillant réactif, à différents temps de contact, pH et températures de solution. Le pH optimal et le temps d'équilibre étaient respectivement de 8,3 et 60 min. Les colorants ont été adsorbés en mono- et di-solution. Les isothermes d'adsorption montrent que le colorant réactif présente une meilleure adsorption (269,36 mg/g) que le colorant dispersif (120,64 mg/g). Les quantités de colorants adsorbés sur les mâchefers n'ont pas été affectées par le type de système. Les données d'adsorption ont été ajustées à l'aide des formes linéaires des modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich. En général, l'équation de Langmuir a montré la meilleure adéquation par rapport aux autres modèles étudiés en termes de coefficient de corrélation. Parmi les modèles cinétiques testés, la réaction d'adsorption suit une cinétique de quasi-second ordre contrôlée par la diffusion intra-particulaire. Dans les deux systèmes, les variations d'énergie libre et d'enthalpie obtenues ont révélé que le processus était spontané et endothermique. La variation positive de l'entropie confirme l'augmentation de désordre près de l'interface solide-liquide. Les mâchefers ont également été activés et utilisés avec les mêmes colorants, et les résultats montrent que la capacité d'adsorption était meilleure avec les mâchefers activés qu'avec les mâchefers brutes.

**Mots-clés :** Mâchefer • Colorant dispersé • Colorant réactif • Isothermes d'adsorption • Cinétique • Thermodynamique

---

## Abstract

The use of low-cost adsorbent such as bottom ash has been investigated as a replacement for the current expensive materials for removal dyes from aqueous solution. The adsorbent was obtained from incinerated hospital waste (Mascara, Algeria). The prepared adsorbent was characterized by X-fluorescence, XRD, scanning electron microscopy, specific surface area (BET method) and pH(PZC). The results indicated that the material consisted of silica, carbonates and sodium chloride. The surface area and PZC were  $1.29 \text{ m}^2/\text{g}$  and 8.9, respectively. The solid was applied for the removal of synthetic dyes namely Disperse Yellow 3 and Reactive Brilliant Blue at various contact time, pH values and solution temperatures. The optimum pH and equilibrium time were 8.3 and 60 min, respectively. The dyes were adsorbed in single and binary solution. The adsorption isotherms show that the reactive dye was better adsorbed (269.36 mg/g) than the dispersive dye (120.64 mg/g). The adsorbed

amounts of the dyes onto bottom ash were not affected by the type of system. The adsorption data were fitted with the linear forms of the Langmuir, Freundlich and Dubinin–Radushkevich models. Overall, the Langmuir isotherm showed a better fitting for all adsorptions under investigation in terms of correlation coefficient. Among the kinetic models tested, the adsorption reaction follows the pseudo-second-order kinetic controlled by intra-particle diffusion. In the both systems, the free energy and enthalpy changes obtained revealed that the process was spontaneous and endothermic. The positive entropy change confirms the enhancement of disorder near interface liquid/solid. The bottom ash was also activated and used with the same dyes, and the results show that the adsorption capacity was better with the activated bottom ash than with the raw bottom ash.

**Keywords:** Bottom ash · Disperse dye · Reactive dye · Adsorption isotherms · Kinetic · Thermodynamic

## ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة احتمال استخدام المواد الطبيعية المسترجعة لمعالجة مياه الصرف المحملة بالملوثات العضوية. استخدام مادة ماصة منخفضة التكلفة، مثل على الكلنكر كبديل للمواد باهظة الثمن المتوفرة لإزالة الصبغات من المحاليل المائية. استخرجت المادة الماصة من نفاثات المستشفى المحرقة (معسكر، الجزائر). وصفت المادة الماصة المُحضرَة باستخدام فلورة الأشعة السينية، وحبوب الأشعة السينية، والمجهر الإلكتروني الماسح، والمساحة السطحية النوعية (طريقة BET)، والرقم الهيدروجيني (PZC). أشارت النتائج إلى أن المادة تتكون من السيليس والكريونات، وكلوريد الصوديوم. بلغت المساحة السطحية النوعية والرقم الهيدروجيني 1.29 (PZC) متر مربع/غرام و 8.9 على التوالي. استُخدمت المادة الصلبة لإزالة الصبغات الاصطناعية عن طريق إمتصاص، وهي الأصفر المشتت 3 والأزرق التفاعلي اللامع، عند أ زمن تلامس ودرجات حرارة مختلفة للمحلول. كان الرقم الهيدروجيني الأمثل وزمن التوازن الأمثل 8.3 و 60 دقيقة على التوالي. امتنزت الصبغات في محلولين أحادي وثنائي. تُظهر أشكال الامتناز المتماثلة أن الصبغة التفاعلية تُظهر إد مصاص أفضل (269.36 ملغم/غم) من الصبغة المشتتة (120.64 ملغم/غم). لم تتأثر كميات الصبغات الممتصة على الكلنكر بنوع النظام. وُضعت بيانات إد مصاص باستخدام الأشكال الخطية لنمذج لانجومير، وفرويندليش، ودوبينين-رادوشكيفيتش. وبشكل عام، أظهر شكل لانجومير المتماثل أفضل ملائمة لجميع تجارب إد مصاص المدروسة من حيث معامل الارتباط. ومن بين النماذج الحركية المختبرة، يتبع تفاعل إد مصاص حركية شبه من الدرجة الثانية، يتحكم فيها الانتشار داخل الجسيمات في كلا النظرين، كشف تغيرات الطاقة الحرارية والمحتوى الحراري التي تم الحصول عليها أن العملية كانت تلقائية وماصة للحرارة. وبؤك التبليين الإيجابي في الإنزروبيا زيادة الاضطراب بالقرب من السطح البيني بين المادة الصلبة والسائلة. تم أيضًا تنشيط الكلنكر واستخدامه مع نفس الأصباغ، ولوحظ عمومًا أن إد مصاص كان أفضل مع الكلنكر المنشط مقارنةً بكلنكر الخام.

الكلمات المفتاحية: الكلنكر · صبغة مشتتة · صبغة تفاعلية · إد مصاص · حركية · ديناميكا حرارية